

(19)【発行国】日本国特許庁（JP）

(12)【公報種別】公開特許公報（A）

(11)【公開番号】特開2001-22027 (P2001-22027A)

(43)【公開日】平成13年1月26日(2001.1.26)

(54)【発明の名称】熱現像写真感光材料、X線画像形成ユニット及び画像形成方法

(51)【国際特許分類第7版】

G03C 1/498 502

503

1/76 351

【F1】

G03C 1/498 502

503

1/76 351

【審査請求】未請求

【請求項の数】11

【出願形態】OL

【全頁数】33

(21)【出願番号】特願平11-196657

(22)【出願日】平成11年7月9日(1999.7.9)

(71)【出願人】

【識別番号】000001270

【氏名又は名称】コニカ株式会社

【住所又は居所】東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(19)【Publication Office】Japanese Patent Office (JP)

(12)【Kind of Document】Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11)【Publication Number of Unexamined Application】Japan Unexamined Patent Publication 2001 - 22027(P2001 - 22027A)

(43)【Publication Date of Unexamined Application】Heisei 13 year January 26 day (2001.1.26)

(54)【Title of Invention】THERMAL DEVELOPING PHOTOGRAPHIC PHOTOSENSITIVE MATERIAL, X-RAY IMAGE FORMATION UNIT AND IMAGE FORMATION METHOD

(51)【International Patent Classification 7th Edition】

G03C 1/498 502

503

1/76 351

[F1]

G03C 1/498 502

503

1/76 351

【Request for Examination】Examination not requested

【Number of Claims】11

【Form of Application】OL

【Number of Pages in Document】33

(21)【Application Number】Japan Patent Application Hei 11 - 196657

(22)【Application Date】1999 July 9 day (1999.7.9)

(71)【Applicant】

【Applicant Code】000001270

【Name】KONICA CORPORATION (DB 69-055-2815)

【Address】Tokyo Shinjuku-ku Nishishinjuku 1-26-2

## (72) 【発明者】

【氏名】 安達 仁

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【テーマコード（参考）】 2H123

【F ターム（参考）】 2H123 AB00 AB03 AB06 AB16 AB23 AB28 AB30 BA00 BA03 BA38 BB00 BB02 BB20 BB24 BB2  
(57) 【要約】

**【課題】** 医療用 X 線撮影感材に適用可能な高感度で高鮮鋭かつ処理後に色残りのない熱現像写真感光材料を提供する。

**【解決手段】** ポリエチレンナフタレートからなる支持体を挟んで両側に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、銀イオンのための還元剤を含有する層を有することを特徴とする熱現像写真感光材料。

## 【特許請求の範囲】 |

**【請求項 1】** ポリエチレンナフタレートからなる支持体を挟んで両側に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、銀イオンのための還元剤を含有する層を有することを特徴とする熱現像写真感光材料。

**【請求項 2】** 感光性ハロゲン化銀がカルコゲン化合物で化学増感されていることを特徴とする請求項 1 記載の熱現像写真感光材料。

**【請求項 3】** 還元剤が該感光性ハロゲン化銀を含有する層とは別層に含有されることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の熱現像写真感光材料。

**【請求項 4】** 下記一般式 (1) で表される化合物を少なくとも 1 種含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の熱現像写真感光材料。 |

## (72) [Inventor]

[Name] Adachi Hitoshi

[Address] Inside of Tokyo Hino City Sakura-cho 1 Konica Corporation (DB 69-055-2815)

[Theme Code (Reference)] 2H123

## (57) [Abstract]

[Problem] Thermal developing photographic photosensitive material which in medical X-ray photographing sensitive material with applicable high sensitivity doesnot have residual color after high sharpness and treatment is offered.

[Means of Solution] Putting between support which consists of polyethylene naphthalate, thermal developing photographic photosensitive material whichdesignates that it possesses layer which contains reductant forthe organic silver salt , photosensitive silver halide and silver ion in both sides as feature.

## [Claim(s)]

[Claim 1] Putting between support which consists of polyethylene naphthalate, thermal developing photographic photosensitive material whichdesignates that it possesses layer which contains reductant forthe organic silver salt , photosensitive silver halide and silver ion in both sides as feature.

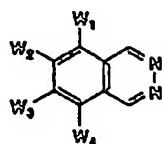
[Claim 2] Photosensitive silver halide being chalcogen compound, chemical sensitization thermal developing photographic photosensitive material which is stated in theClaim 1 which designates that it is done as feature.

[Claim 3] Layer where reductant contains said photosensitive silver halide thermal developing photographic photosensitive material which is statedin Claim 1 or 2 which designates that it is contained in separate layer asfeature.

[Claim 4] Thermal developing photographic photosensitive material which is stated in any one claim of Claim 1 to 3 which designates that at least 1 kind it contains compound which is displayed with thebelow-mentioned General Formula (1) as feature.

【化 1】

一般式(1)



〔式中、W<sub>1</sub>～W<sub>4</sub>はそれぞれ独立に、水素原子または1価の置換基を表し、W<sub>1</sub>～W<sub>4</sub>の少なくとも1個は1価の置換基である。〕

【請求項 5】 支持体上を挟んで両側に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、銀イオンのための還元剤を含有する層を有する熱現像写真感光材料において、支持体上の少なくともいずれか一層または該支持体中、又は両者に、熱または光によって漂白される染料を少なくとも一種含有することを特徴とする熱現像写真感光材料。

【請求項 6】 有機銀塩が長鎖脂肪酸銀からなり、かつ該長鎖脂肪酸銀と脂肪酸の比率が85：15～100：0であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の熱現像写真感光材料。

【請求項 7】 感光性ハロゲン化銀が0.5 mol%以上のiodineを含有する沃溴化銀粒子からなることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載の熱現像写真感光材料。

【請求項 8】 請求項1～7のいずれか1項記載の熱現像写真感光材料を、希土類蛍光体粒子を有するX線増感スクリーンの蛍光面と密着させてなることを特徴とするX線画像形成ユニット。

【請求項 9】 X線増感スクリーンが、200 nm以上500 nm以下においてX線による発光スペクトルが最大であることを特徴とする請求項8記載のX線画像形成ユニット。

【請求項 10】 請求項8又は9記載のX線画像形成ユニットに、X線発生装置を光源としてX線を照射することにより画像を得ることを特徴とする画像記録方法。

【請求項 11】 請求項10記載の画像記録方法で画像

[Chemical Formula 1]

(In Formula, W<sub>1</sub> to W<sub>4</sub> in respective independence, displays t he substituent of hydrogen atom or monovalent, at least one of W<sub>1</sub> to W<sub>4</sub> is substituent of monovalent. ]

[Claim 5] Putting between on support, at least in thermal developing photographic photosensitive material which possesses the layer which contains reductant for organic silver salt, photosensitive silver halide and the silver ion in both sides, any one layer on support or in said support, in the or both, with heat or light thermal developing photographic photosensitive material which designates that at least one kind it contains dye which bleaching is done as feature.

[Claim 6] Organic silver salt consists of long chain aliphatic acid silver salt, thermal developing photographic photosensitive material which is stated in the any one claim of Claims 1 through 5 which designates that at same time ratio of the said long chain aliphatic acid silver salt and aliphatic acid is 85:15 to 100:0 as feature.

[Claim 7] Thermal developing photographic photosensitive material which is stated in any one claim of Claim 1 to 6 which designates that it consists of silver iodobromide particle where photosensitive silver halide contains iodine of the 0.5 mol% or greater as feature.

[Claim 8] Sticking thermal developing photographic photosensitive material which is stated in any one claim of Claim 1 to 7, with the fluorescent surface of X-ray sensitization screen which possesses rare earth phosphor particle, X-ray image formation unit which designates that it becomes as feature.

[Claim 9] X-ray sensitization screen, X-ray image formation unit which is stated in Claim 8 which designates that light emission spectrum due to X-ray in 200 nm or greater 500 nm or less is maximum as feature.

[Claim 10] In X-ray image formation unit which is stated in Claim 8 or 9, image recording method which designates that image is obtained by shooting X-ray with x-ray generator as the light source as feature.

[Claim 11] Image formation method which designates that im

を記録した熱現像写真感光材料を、100～150°Cに加熱することにより画像を得ることを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱現像写真感光材料、X線画像形成ユニット及び画像形成方法に関する。

## 【0002】

【從来の技術】從来から印刷製版や医療の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が、作業性の上で問題となっており、近年では環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。|

•

【0003】処理廃液を出さないための技術としては、熱現像処理法を用いて写真画像を形成する熱現像写真感光材料が挙げられる。例としては米国特許第3,152,904号、同3,457,075号、及びD. モーガン (Morgan) とB. シエリー (Shely) による「熱によって処理される銀システム (Thermal ly Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、ステージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シエップ (Shepp) 編集、第2頁、1969年に開示されている。|

【0004】このような熱現像写真感光材料は、還元可能な銀源（例えば有機銀塩）、触媒活性量の光触媒（例えばハロゲン化銀）、及び還元剤を通常（有機）バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。熱現像写真感光材料は常温で安定であるが、露光後高温に加熱した場合に還元可能な銀源（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対象をなし、画像の形成がなされる。

【0005】しかしこの方法では、從来の湿式処理の感光材料のようにハロゲン化銀を溶解、除去する処理工

age is obtained by heating the thermal developing photographic photosensitive material which records image with image recording method which is stated in the Claim 10, to 100 to 150 °C as feature.

## [Description of the Invention]

## [0001]

[Technological Field of Invention] This invention, regards thermal developing photographic photosensitive material, X-ray image formation unit and image formation method.

## [0002]

[Prior Art] From until recently, with field of photoengraving and medicine, the waste solution which accompanies wet treatment of image forming material, has become problem on workability, recently reduced amount of process waste liquid is strongly desired even from viewpoint of environmental protection and space-saving.

[0003] As technology because process waste liquid is not put out, you can list thermal developing photographic photosensitive material which forms photograph image making use of thermal developing method. U. S. Patent No. 3,152,904 number and same 3,457,075 number, it depends on and D. Morgan (Morgan) and B. Shely (Shely), as example "silver system (Thermally processed Silver Systems) which is treated by heat" (it is disclosed in imaging \* processes \* and \* materials (Imaging Processes and Materials) Neblette 8th edition, Sturge (Sturge), V. Walworth (Walworth), A. Shepp (Shepp) compilation, page 2 and 1969.

[0004] This kind of thermal developing photographic photosensitive material, photocatalyst (for example silver halide) of reducible silver source (for example organic silver salt) and catalytic amount, contains with state which usually disperses and reducing agent in the (organic) binder matrix. thermal developing photographic photosensitive material is stability with ambient temperature, but after exposing silver is formed when it heats to high temperature reducible silver source (It functions as oxidant.) with via redox reaction with the reducing agent. This redox reaction is promoted by catalysis of latent image which occurs with exposure. silver which is formed with reaction of organic silver salt in exposed region offers black image, this forms unexposed region and object, can do the formation of image.

[0005] But with this method, like photosensitive material of conventional wet treatment it melts and there is not a treatment

が無く、小さなハロゲン化銀を使用しなければならないため、写真感度は著しく低く、医療のX線撮影などの分野においては適用された例が無い。

【0006】また、このような熱現像写真感光材料をX線撮影用として両面感材に用いる場合には、片側からのクロスオーバー光を遮断するための染料層が必要となり、現像処理工程において、従来の湿式処理のような染料を除去する工程が無いため、更に適用を難しくしている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、それらの問題をクリアし、医療用X線撮影感材に適用可能な高感度で高鮮鋭かつ処理後に色残りのない熱現像写真感光材料を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記構成により達成される。

【0009】(1) ポリエチレンナフタレートからなる支持体を挟んで両側に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、銀イオンのための還元剤を含有する層を有することを特徴とする熱現像写真感光材料。

【0010】(2) 感光性ハロゲン化銀がカルコゲン化合物で化学増感されていることを特徴とする前記1記載の熱現像写真感光材料。

【0011】(3) 還元剤が該感光性ハロゲン化銀を含有する層とは別層に含有されることを特徴とする前記1又は2記載の熱現像写真感光材料。

【0012】(4) 下記一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする前記1～3のいずれか1項記載の熱現像写真感光材料。

## 【0013】

step which removes and silver halide must use small silver halide because, there is not an example where photographic sensitivity is low considerably, regarding X-ray photographing or other field of medicine is applied.

[0006] In addition, when it uses for both surfaces sensitive material with this kind of thermal developing photographic photosensitive material as the one for X-ray photographing, dye layer in order to block crossover light from one side becomes necessary, because there is not a step which removes dye like conventional wet treatment in development step, furthermore application is made difficult.

## [0007]

[Problems to be Solved by the Invention] Therefore it is to offer thermal developing photographic photosensitive material which those problem clear does the objective of this invention, in medical X-ray photographing sensitive material with the applicable high sensitivity does not have residual color after high sharpness and treatment.

## [0008]

[Means to Solve the Problems] Above-mentioned objective of this invention is achieved by below-mentioned constitution.

[0009](1) Putting between support which consists of polyethylene naphthalate, thermal developing photographic photosensitive material which designates that it possesses layer which contains reductant for the organic silver salt, photosensitive silver halide and silver ion in both sides as feature.

[0010](2) Photosensitive silver halide being chalcogen compound, chemical sensitization thermal developing photographic photosensitive material which is stated in the aforementioned 1 which designates that it is done as feature.

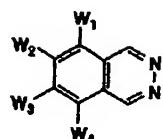
[0011](3) Layer where reductant contains said photosensitive silver halide thermal developing photographic photosensitive material which is stated in aforementioned 1 or 2 which designates that it is contained in the separate layer as feature.

[0012](4) Thermal developing photographic photosensitive material which is stated in any one claim of aforementioned 1 to 3 which designates that at least 1 kind it contains compound which is displayed with below-mentioned General Formula (1) as feature.

## [0013]

【化2】

## 一般式(1)



【0014】 [式中、W<sub>1</sub>～W<sub>4</sub>はそれぞれ独立に、水素原子または1価の置換基を表し、W<sub>1</sub>～W<sub>4</sub>の少なくとも1個は1価の置換基である。] |

(5) 支持体上を挟んで両側に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、銀イオンのための還元剤を含有する層を有する熱現像写真感光材料において、支持体上の少なくともいずれか一層または該支持体中、又は両者に、熱または光によって漂白される染料を少なくとも一種含有することを特徴とする熱現像写真感光材料。

【0015】 (6) 有機銀塩が長鎖脂肪酸銀からなり、かつ該長鎖脂肪酸銀と脂肪酸の比率が85：15～100：0であることを特徴とする前記1～5のいずれか1項記載の熱現像写真感光材料。

【0016】 (7) 感光性ハロゲン化銀が0.5mol%以上の沃素を含有する沃臭化銀粒子からなることを特徴とする前記1～6のいずれか1項記載の熱現像写真感光材料。

【0017】 (8) 前記1～7のいずれか1項記載の熱現像写真感光材料を、希土類蛍光体粒子を有するX線増感スクリーンの蛍光面と密着させてなることを特徴とするX線画像形成ユニット。

【0018】 (9) X線増感スクリーンが、200nm以上500nm以下においてX線による発光スペクトルが最大であることを特徴とする前記8記載のX線画像形成ユニット。

【0019】 (10) 前記8又は9記載のX線画像形成ユニットに、X線発生装置を光源としてX線を曝射することにより画像を得ることを特徴とする画像記録方法。

【0020】 (11) 前記10記載の画像記録方法で

## [Chemical Formula 2]

[0014] (In Formula, W<sub>1</sub> to W<sub>4</sub> in respective independence, displays the substituent of hydrogen atom or monovalent, at least one of W<sub>1</sub> to W<sub>4</sub> is substituent of monovalent. ]

(5) Putting between on support, at least in thermal developing photographic photosensitive material which possesses the layer which contains reductant for organic silver salt, photosensitive silver halide and the silver ion in both sides, any one layer on support or in said support, in the or both, with heat or light thermal developing photographic photosensitive material which designates that at least one kind it contains dye which bleaching is done as feature.

[0015] (6) Organic silver salt consists of long chain aliphatic acid silver salt, thermal developing photographic photosensitive material which is stated in theany one claim of aforementioned 1 to 5 which designates that at sametime ratio of said long chain aliphatic acid silver salt and aliphatic acid is 85:15 to 100:0 as feature.

[0016] (7) Thermal developing photographic photosensitive material which is stated in any one claim of aforementioned 1 to 6which designates that it consists of silver iodobromide particle where photosensitive silver halidecontains iodine of 0.5 mol% or greater as feature.

[0017] (8) Sticking thermal developing photographic photoe nsitive material which is stated in any one claim of aforementioned1 to 7, with fluorescent surface of X-ray sensitization screen which possesses rare earth phosphor particle, theX-ray image formation unit which designates that it becomes as feature.

[0018] (9) X-ray sensitization screen, X-ray image formation unit which is stated in aforementioned 8 whichdesignates that light emission spectrum due to X-ray in 200 nm or greater 500 nm or less is maximumas feature.

[0019] (10) In X-ray image formation unit which is stated in a forementioned 8 or 9, image recording method which designates that image is obtained by shooting X-raywith x-ray generator as light source as feature.

[0020] (11) Image formation method which designates that i

画像を記録した熱現像写真感光材料を、100～150°Cに加熱することにより画像を得ることを特徴とする画像形成方法。

【0021】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明の熱現像写真感光材料に用いられる支持体であるポリエチレンナフタレートについて述べる。|

【0022】本発明でいうポリエチレンナフタレートとは正しくはポリエチレン-2, 6-ナフタレートであり、その構成単位が実質的にエチレン-2, 6-ナフタレート単位から構成されているポリマーを指すが、少々例えれば10モル%以下、好ましくは5モル%以下の第3成分によって変成されたエチレン-2, 6-ナフタレートポリマーも含まれる。

【0023】ポリエチレン-2, 6-ナフタレートは、一般にナフタレン-2, 6-ジカルボン酸または、その機能的誘導体、例えばナフタレン-2, 6-ジカルボン酸メチルとエチレングリコールとを触媒の存在下、適当な反応条件の下に縮合せしめることによって製造される。その場合第3成分として例えば、アジピン酸、シュウ酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸などのジカルボン酸またはその低級アルキルエステル、p-オキシ安息香酸、p-エトキシ安息香酸のごときジカルボン酸、またはその低級アルキルエステル或はプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコールなどの2価のアルコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールのごときポリアルキレングリコール等を挙げることができる。|

【0024】また重合に際して2酸化チタン等の滑剤、リン酸、亜リン酸およびそれらのエステル塩などの安定剤、ヒンダードフェノール等の酸化防止剤、重合調節剤、可塑剤などを添加してもよい。

【0025】また本発明で使用するポリエチレンナフタレートは、重合度が低すぎると機械的安定性が低下するので、その極限粘度は0.4以上好ましくは0.55～0.9のものが好ましい。また結晶化度については、寸法安定性のためにあまり低すぎるのは好ましくなく3.5%以上6.0%以下が好ましい。

【0026】本発明のポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルムの使用用途は、その使用時に塵埃がつくとその商品的価値が低下するため表面固有抵抗値が $10^{14}$ Ω・cm以下であることが好ましい。このようなフィル

mage is obtained by heating the thermal developing photographic photosensitive material which records image with image recording method which is stated in the aforementioned 10, to 100 to 150 °C as feature.

[0021] Below, this invention is explained in detail. First, you express concerning polyethylene naphthalate which is a support which is used for thermal developing photographic photosensitive material of this invention.

[0022] Polyethylene naphthalate as it is called in this invention is polyethylene - 2,6 - naphthalate correctly, it points to polymer where constituting unit is formed substantially from the ethylene-2,6-naphthalate unit, but change also ethylene-2,6-naphthalate polymer which is formed is included by the third component of trace for example 10 mole % or less and preferably 5 mole % or less.

[0023] Polyethylene - 2,6 - naphthalate is produced generally naphthalene - 2,6-di carboxylic acid or, functional derivative, for example naphthalene - 2,6-di carboxylic acid methyl and the ethyleneglycol by condensing under existing of catalyst and under the suitable reaction condition. In that case for example adipic acid, oxalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, naphthalene - 2,7-di carboxylic acid and the diphenylether dicarboxylic acid or other dicarboxylic acid or lower alkyl ester, p-hydroxybenzoic acid, p - ethoxy benzoic acid or other dicarboxylic acid or lower alkyl ester or the propylene glycol, trimethylene glycol, tetramethylene glycol, pentamethylene glycol, hexamethylene glycol, diethylene glycol or other bivalent alcohol, the polyethylene glycol and polytetramethylene glycol or other polyalkylene glycol etc can be listed as third component.

[0024] In addition titanium dioxide or other lubricant, phosphoric acid, phosphorous acid and those ester salt or other stabilizer, it is possible to add hindered phenol or other antioxidant, polymerization regulator and plasticizer etc at time of the polymerization.

[0025] In addition because as for polyethylene naphthalate which is used with this invention, when degree of polymerization is too low, mechanical stability decreases, intrinsic viscosity those of the 0.4 or more preferably 0.55 to 0.9 is desirable. In addition 35% or higher 60% or lower it is desirable desirably to be excessively too low even because of dimensional stability, concerning degree of crystallization.

[0026] As for application of polyethylene-2,6-naphthalate film of this invention, when dirt is attached that use time, because value as product decreases, it is desirable for the surface specific resistance to be  $10^{14}$  -cm or less. Method of applying

ムを得る方法として、静電防止剤を塗布する方法、フィルム表面に金属または金属化合物の薄膜層を形成する方法、ポリエステル原料の重合時に帯電防止剤を添加する方法、フィルム製膜時にポリエステル原料と静電防止剤を混合する方法など適宜使用される。これらのうちでは原料としてのアルキルベンゼンゼンスルホン酸ナトリウムとポリアルキレンジコールの存在下重縮合を行うことにより得られるポリエチレン-2, 6-ナフタレンを使用してもよい。

**[0027]** 本発明に用いられるポリエチレン-2, 6-ナフタレンは、重合されるモノマーの40モル%以上がナフタレン-2, 6-ジカルボン酸ジメチルであるが、好ましくは60モル%以上であり、より好ましくは80モル%以上であるものをいう。

**[0028]** これら支持体の表面は塗布層の接着をよくするために、下塗層を設けたり、コロナ放電、紫外線照射などを施してもよい。

**[0029]** 本発明において、ハロゲン化銀粒子は光センサーとして機能するものであり、熱現像系においては画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために平均粒子サイズが小さい方が好ましく、平均粒子サイズが0.1 μm以下、より好ましくは0.01 μm～0.1 μm、特に0.02 μm～0.08 μmが好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。又、正常晶でない場合、例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。またハロゲン化銀は単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる単分散度が40%以下をいう。更に好ましくは30%以下であり、特に好ましくは0.1%以上20%以下となる粒子である。

$$\text{[0030] 単分散度} = (\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \times 100$$

ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数[100]面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。ミラー指数[100]面の比率は感光色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985)により求めることができる。

antistatic agent as method which obtains this kind of film. Method of forming thin film layer of metal or metal compound in film surface. Method of adding antistatic agent when polymerizing polyester starting material. polyester starting material and method etc which mixes antistatic agent it is appropriately used at time of film manufacture. It is possible to use polyethylene - 2,6 - naphthalene which is acquired by under existing of the sodium alkylbenzene sulfonate and polyalkylene glycol among these as starting material doing condensation polymerization.

**[0027]** As for polyethylene - 2,6 - naphthalene which is used for this invention, 40 mole% or greater of the monomer which is polymerized is dimethyl naphthalene-2,6-dicarboxylate, but it means that it is a preferably 60 mole% or greater, is a more preferably 80 mole% or greater.

**[0028]** Surface of these support in order glueing of paint layer to improve, provides subbing layer, is possible to administer corona discharge and ultraviolet light illumination etc.

**[0029]** Regarding to this invention, silver halide particle is something which functions as the photosensor, in order to hold down clouding after image formation low regarding thermal developing system, one where average particle size is small in order to obtain the and satisfactory image quality is desirable, average particle size 0.1 m or less, the more preferably 0.01 m to 0.1 m and especially 0.02 m to 0.08 m is desirable. particle size referred to here, when silver halide particle is so-called regular crystal of cube or octahedron, is length of corner of silver halide particle. When it is not also, regular crystal, in case of particle of for example spherical shape, rod shape or flat plate, when thinking volume of silver halide particle and of identical sphere, it is diameter. In addition as for silver halide it is desirable to be a monodisperse. monodisperse referred to here, degree of monodisperse which is sought with below-mentioned formula is 40 % or lower. Furthermore it is a preferably 30 % or lower, it is a particle which becomes particularly preferably 0.1 % or higher 20 % or lower.

**[0030]** Degree of monodisperse (standard deviation of particle diameter) / (mean value of particle diameter) X 100

Concerning geometry of silver halide particle, there is not especially restriction. It is desirable for ratio which mirror exponent [100] surface occupies to be high this ratio 50 % or higher, furthermore being a 70 % or higher and especially 80 % or higher is undesirable. As for ratio of mirror exponent [100] surface it is possible to seek with T. Tani, Journal of Imaging Science (8750-9237, PSENAC), 29, 165(1985) which utilizes adsorption dependency of [111] surface and [100] surface in adsorbing of photosensitive dye.

【0031】また、もう一つの好ましいハロゲン化銀の形状は、平板粒子である。ここでいう平板粒子とは、投影面積の平方根を粒径  $r \mu m$  として垂直方向の厚みを  $h \mu m$  とした場合のアスペクト比 =  $r/h$  が 3 以上のものをいう。その中でも好ましくはアスペクト比が 3 以上 5.0 以下である。また粒径は 0.1  $\mu m$  以下であることが好ましく、さらに、0.01  $\mu m$  ~ 0.08  $\mu m$  が好ましい。これらは米国特許 5,264,337 号、同 5,314,798 号、同 5,320,958 号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。本発明においてこれらの平板状粒子を用いた場合、さらに画像の鮮銳性も向上する。ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。しかし、本発明の感光性ハロゲン化銀は 0.5 mol% 以上の沃素を含有する沃臭化銀粒子からなることが好ましく、更に好ましくは 0.7 mol% 以上 5 mol% 以下である。この範囲より沃度含有率が低いと必要な感度を得ることが難しく、沃度含有量が高いと現像性が劣化し、階調性が軟調になり好ましくない。

【0032】本発明に用いられる写真乳剤は、P. Glauskides 著 Chimie et Physique Photgraphique (Paul Montel 社刊、1967 年)、G. F. Duffin 著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press 刊、1966 年)、V. L. Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊、1964 年) 等に記載された方法を用いて調製することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる方法としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用いてもよい。このハロゲン化銀はいかなる方法で画像形成層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀は還元可能な銀源に近接するように配置する。又、ハロゲン化銀は有機酸銀とハロゲンイオンとの反応による有機酸銀中の銀の一部又は全部をハロゲン化銀に変換することによって調製してもよいし、ハロゲン化銀を予め調製しておき、これを有機銀塩を調製するための溶液に添加してもよく、又はこれらの方法の組み合わせも可能であるが、後者が好ましい。一般にハロゲン化銀は有機銀塩に対して 0.75 ~ 3.0 重量% の量で含有することが好ましい。

【0033】本発明に用いられるハロゲン化銀には、照度不均改良や改良調整のために、元素周期律表の 6 族か

[0031] In addition, shape of silver halide where another is desirable is the flat plate particle. flat plate particle referred to here, aspect ratio =  $r/h$  when thickness of perpendicular direction is designated as  $h \mu m$  with square root of projected surface area as particle diameter  $r \mu m$  means the thing of 3 or greater. Even among those preferably aspect ratio is 3 or greater 5.0 or below. In addition as for particle diameter it is desirable to be a 0.1  $\mu m$  or less, furthermore, 0.01  $\mu m$  to 0.08  $\mu m$  is desirable. These can be stated in U.S. Patent 5,264,337 number, same 5,314,798 number and the same 5,320,958 number etc can acquire platelet particle of objective easily. Regarding to this invention, when it uses these platelet particle, furthermore also the sharpness of image improves. As halogen composition there is not especially restriction, is possible to be whichever of silver chloride, silver chlorobromide, silver chloroiodobromide, silver bromide, silver iodobromide and the silver iodide. But, as for photosensitive silver halide of this invention it is desirable to consist of the silver iodobromide particle which contains iodine of 0.5 mol% or greater furthermore it is a preferably 0.7 mol% or greater 5 mol% or less. When iodine content is lower than this range, when it is difficult to obtain necessary sensitivity, average iodine content is high, developing behavior deteriorates, the gradation becomes soft pitch and is not desirable.

[0032] It can manufacture photographic emulsion which is used for this invention, P. Glauskides work Chimie et Physique Photgraphique ( Paul Montel corporation publication, 1967 year), G.F.Duffin work Photographic Emulsion Chemistry ( The Focal Press publication, 1966 ), making use of method which is stated in V.L. Zelikman et al work Making and Coating Photographic Emulsions ( The Focal Press publication, 1964 ) etc. Namely, acidic method and neutral method, it is good ammonia method or other whichever, one side mixing method and simultaneous mixing method, making use of those combination or other which in addition the soluble silver salt and soluble halogen salt as method which reacts, it is good. This silver halide may be added by image-forming layer with whatever method, this time the silver halide in order proximity to do in reducible silver source, arranges. It is possible to manufacture also, silver halide by converting one part or all of the silver in organic acid silver salt due to reaction with organic acid silver salt and halogen ion to the silver halide and, silver halide is manufactured beforehand, this it is bepossible to add to solution in order to manufacture organic silver salt, the or combination of these method possible, but the latter is undesirable. Generally as for silver halide, it is desirable to contain at quantity of 0.75 to 30 wt% vis-a-vis organic silver salt.

[0033] For illumination lawlessness improvement and improvement adjustment, it is desirable in silver halide which is used for

ら10族に属する遷移金属のイオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましく、これらの金属イオンは金属塩をそのままハロゲン化銀に導入してもよいが、金属錯体又は錯体イオンの形でハロゲン化銀に導入できる。これらの、遷移金属錯体及び金属錯体イオンとしては、下記一般式で表される6配位錯体イオンが好ましい。

【0034】一般式  $[ML_6]^m$ 

式中、Mは元素周期表の6～10族の元素から選ばれる遷移金属、Lは架橋配位子、mは0、1-、2-、3-又は4-を表す。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲン化物（弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物）、シアン化物、シアナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つ又は二つを占めることが好ましい。Lは同一でもよく、また異なるてもよい。

【0035】Mとして特に好ましい具体例は、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、イリジウム(Ir)及びオスミウム(Os)である。

【0036】以下に遷移金属配位錯イオンの具体例を示す。

- 【0037】1:  $[RhCl_6]^{3-}$
- 2:  $[RuCl_6]^{3-}$
- 3:  $[ReCl_6]^{3-}$
- 4:  $[RuBr_6]^{3-}$
- 5:  $[OsCl_6]^{3-}$
- 6:  $[IrCl_6]^{4-}$
- 7:  $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$
- 8:  $[RuBr_4(H_2O)]^{2-}$
- 9:  $[Ru(NO)(H_2O)Cl_4]^-$
- 10:  $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$
- 11:  $[Re(NO)Cl_5]^{2-}$
- 12:  $[Re(NO)CN_5]^{2-}$
- 13:  $[Re(NO)ClCN_4]^{2-}$
- 14:  $[Rh(NO)_2Cl_4]^-$
- 15:  $[Rh(NO)(H_2O)Cl_4]^-$
- 16:  $[Ru(NO)CN_5]^{2-}$
- 17:  $[Fe(CN)_6]^{3-}$
- 18:  $[Rh(NS)Cl_5]^{2-}$
- 19:  $[Os(NO)Cl_5]^{2-}$
- 20:  $[Cr(NO)Cl_5]^{2-}$
- 21:  $[Re(NO)Cl_5]^-$
- 22:  $[Os(NS)Cl_4(TeCN)]^{2-}$
- 23:  $[Ru(NS)Cl_5]^{2-}$

this invention to contain theion of transition metal which from Group 6 of element Periodic Table belongs to the Group 10. As above-mentioned metal, W, Fe, Co, the Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Re, the Os, Ir, Pt and Au are desirable, these metal ion may introduce metal salt to silver halide that way, but it can introduce into silver halide in form of metal complex or complex ion. As these, transition metal complex and metal complex ion, hexadentate complex ion which is displayed with the below-mentioned General Formula is desirable.

[0034] General Formula ( $ML_6)^m$ 

In Formula, as for M as for transition metal and L which are chosen from element of 6 to Group 10 of element Periodic Table as for crosslinking ligand and m 0, 1 - and 2-, 3- or 4- are displayed. halide compound (fluoride, chloride, bromide and iodide), each ligand of cyanide, cyanate, thiocyanate, the seleno cyanate, telluro cyanate, azido and aquo, you can list nitrosyl and the thionitrosyl etc as embodiment of ligand which is displayed with the L, it is a preferably aquo, a nitrosyl and a thionitrosyl etc. When aquo ligand exists, it is desirable to occupy one or the two of ligand. L may be same, in addition to differ is possible.

【0035】Especially desirable embodiment, is rhodium(Rh), ruthenium(Ru), rhenium(Re), the iridium(Ir) and osmium(Os) as M.

【0036】Embodiment of transition metal coordination complex is shown below.

- 【0037】1:  $[RhCl_6]^{3-}$
- 2:  $[RuCl_6]^{3-}$
- 3:  $[ReCl_6]^{3-}$
- 4:  $[RuBr_6]^{3-}$
- 5:  $[OsCl_6]^{3-}$
- 6:  $[IrCl_6]^{4-}$
- 7:  $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$
- 8:  $[RuBr_4(H_2O)]^{2-}$
- 9:  $[Ru(NO)(H_2O)Cl_4]^-$
- 10:  $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$
- 11:  $[Re(NO)Cl_5]^{2-}$
- 12:  $[Re(NO)CN_5]^{2-}$
- 13:  $[Re(NO)ClCN_4]^{2-}$
- 14:  $(Rh(NO)_2Cl_4)$
- 15:  $(Rh(NO)(H_2O)Cl_4)^-$
- 16:  $[Ru(NO)CN_5]^{2-}$
- 17:  $[Fe(CN)_6]^{3-}$
- 18:  $[Rh(NS)Cl_5]^{2-}$
- 19:  $[Os(NO)Cl_5]^{2-}$
- 20:  $[Cr(NO)Cl_5]^{2-}$
- 21:  $[Re(NO)Cl_5]^-$
- 22:  $(Os(NS)Cl_4(TeCN))^{2-}$
- 23:  $[Ru(NS)Cl_5]^{2-}$

25 : [Os (NS) Cl (SCN)<sub>4</sub>] <sup>2-</sup>26 : [Ir (NO) Cl<sub>5</sub>] <sup>2-</sup>27 : [Ir (NS) Cl<sub>5</sub>] <sup>2-</sup>28 : [IrCl<sub>6</sub>] <sup>2-</sup>

これらの金属錯体又は錯体イオンは一種類でもよいし、同種の金属及び異種の金属を二種以上併用してもよい。

[0038] これらの金属のイオン、金属錯体及び錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが適当であり、好みしくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。これらの金属のイオン又は錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。添加に際しては、数回に亘って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載されている様に粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成途中もしくは終了時又は化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

25: (Os(NS)Cl(SCN)<sub>4</sub>) <sup>2-</sup>26: [Ir(NO)Cl<sub>5</sub>] <sup>2-</sup>27: [Ir(NS)Cl<sub>5</sub>] <sup>2-</sup>28: [IrCl<sub>6</sub>] <sup>2-</sup>

These metal complex or complex ion it is good even with one kind and, metal of same kind and metal of different kind 2 kinds or more it is possible to jointly use.

[0038] Ion of these metal, as content of metal complex and complex ion, the per mole of silver halide 1 X 10<sup>-9</sup> to 1 X 10<sup>-2</sup> mole is suitable generally, is preferably 1 X 10<sup>-8</sup> to 1 X 10<sup>-4</sup> mole. Offers ion or complex ion of these metal as for compound which, It adds at time of silver halide grain forming, Being installed in silver halide particle desirable, Manufacturing silver halide particle, in other words it is possible to add with whichever step of front and back of nucleus formation, growth, the physical ripening and chemical sensitization, but especially nucleus formation, it is desirable to add with step of growth and physical ripening, furthermore it is desirable, adds with step of most preferably nucleus formation to add with step of the nucleus formation and growth. At time of addition, extending into several times, dividing, to be possible to add, it is possible also in silver halide particle to contain in the uniform, and, as stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 63 - 29603 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2 - 306236 number, same 3 - 167545 number, same 4 - 76534 number, same 6 - 110 146 number and the same 5 - 273683 number etc, being able to give distribution inside the particle, it is possible also to contain. Melting in water or suitable organic solvent (for example alcohols, ethers, glycols, ketones, esters and amides), it can add these metal compound, but the aqueous solution of powder of for example metal compound or aqueous solution which melts with the metal compound and NaCl and KCl together, method of adding to the water soluble silver salt solution in grain forming or in water solubility halide solution. Or when silver salt solution and halide solution are mixed simultaneously, of adding as the aqueous solution of 3rd manufacturing silver halide particle with method of 3 liquid simultaneous mixture method. Method of throwing aqueous solution of metal compound of necessary amount to the reactor in grain forming. Or at time of silver halide manufacturing beforehand adding another silver halide particle which ion or complex ion of metal dope is done, there is a method etc which it melts. Especially, method which adds aqueous solution of powder of metal compound or aqueous solution which melts with metal compound and NaCl and KCl together to water solubility halide solution is desirable. When adding to particle surface, at time immediately after or physical ripening the grain forming middle or when ending or time of chemical aging it is possible also to throw aqueous solution of metal compound of necessary amount to the reactor.

**[0039]** 感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが、本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

**[0040]** 本発明において、カルコゲン化合物による増感は、ハロゲン化銀を別調製しておきこれに増感を通して常のハロゲン化銀写真におけるように施した後、有機銀塩と混合し接触させる方法、有機銀塩の調製時にこれらのハロゲン化銀を混合する方法などがあり、どちらの方法も適用できる。又、有機銀塩調製後にこれらの一剖をハロゲンソースを加えコンバージョンによりハロゲン化銀に変えた後、これを増感してもよいが、前者の方法が高い感度が得られる点で好ましい。

**[0041]** カルコゲン化合物による増感はコンベンショナルのハロゲン化銀感光材料の調製において用いられている方法を有利に適用できる。例えば一般的にはハロゲン化銀の調製の一段階としてこれらの化合物をハロゲン化銀乳剤に添加し一定時間適当な条件下にてハロゲン化銀乳剤を保持する熟成と呼ばれる操作を施すことによって実施することができる。

**[0042]** 本発明におけるカルコゲン化合物による化学増感法としては硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法が好ましい。

**[0043]** 本発明で用いることのできる硫黄増感剤としては、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、たとえばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。具体的は米国特許1,574,944号、同2,278,947号、同2,410,689号、同2,728,668号、同3,501,313号、同3,656,955号に記載されたものである。

**[0044]** 本発明で用いることのできるセレン増感剤としては、従来公知の特許に開示されているセレン化合物を用いることができる。すなわち通常、不安定型セレン化合物および／または非不安定型セレン化合物を添加して、高温、好ましくは40°C以上で乳剤を一定時間攪拌することにより用いられる。不安定型セレン化合物としては特公昭41-15748号、特公昭43-13489号、特開平4-25832号、同4-109240号などに記載の化合物を用いることが好ましい。

[0039] Photosensitive silver halide particle desalting is possible by water wash of method which is informed with this industry such as noodle method and flocculation method, but regarding to this invention, desalting doing, it is not necessary to do.

[0040] Regarding to this invention, sensitization due to chalcogen compound manufactures the silver halide separately and in order in sensitization conventional silver halide photograph in this, after administering, mixes with organic silver salt and method of contacting. There is a method etc which mixes these silver halide when manufacturing the organic silver salt, can apply both method. Including halogen sauce after changing into silver halide with conversion, this the sensitization it is possible to do these parts after also, organic silver salt preparation, but it is desirable in point where sensitivity where method of former is high is acquired.

[0041] Sensitization due to chalcogen compound can apply method which is used at the time of manufacturing silver halide photosensitive material of conventional profitably. for example generally it can add these compound to silver halide emulsion as one step of manufacturing silver halide and it can execute by administering the operation of being called maturity which keeps silver halide emulsion under the constant time suitable condition.

[0042] Sulfur sensitization method, selenium sensitization method and tellurium sensitization method are desirable as chemical sensitization method due to the chalcogen compound in this invention.

[0043] Other than sulfur compound which is included in gelatin as sulfur sensitizer which can use with this invention, various sulfur compound, for example thiosulfuric acid salt, thioureas, thiazoles and the rhodanine etc can be used. embodiment is something which is stated in U.S. Patent 1,574,944 number, same 2,278,947 number, same 2,410,689 number, same 2,728,668 number, same 3,501,313 number and same 3,656,955 number.

[0044] Selenium compound which is disclosed in Patent of prior public knowledge as selenium sensitizer which can use with this invention, can be used. Namely usually, adding unstable selenium compound and/or non-unstable form selenium compound, it is used by constant time agitating the emulsion with high temperature and preferably 40°C or higher. It is desirable to use compound which is stated in Japan Examined Patent Publication Sho 41-15748 number, the Japan Examined Patent Publication Sho 43-13489 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-25832 number and same 4-109240 number etc as the unstable selenium compound.

【0045】具体的な不安定セレン増感剤としては、イソセレノシアネート類（例えばアリルイソセレノシアネートの如き脂肪族イソセレノシアネート類）、セレノ尿素類、セレノケトン類、セレノアミド類、セレノカルボン酸類（例えば、2-セレノプロピオン酸、2-セレント酸）、セレノエステル類、ジアシルセレンide類（例えば、ビス（3-クロロ-2, 6-ジメトキシベンゾイル）セレニド）、セレノホスフェート類、ホスフィンセレンide類、コロイド状金属セレンなどがあげられる。

【0046】不安定型セレン化合物の好ましい類型を上に述べたがこれらは限定的なものではない。当業技術者には写真乳剤の増感剤としての不安定型セレン化合物といえば、セレンが不安定である限りに於いて該化合物の構造はさして重要なものではなく、セレン増感剤分子の有機部分はセレンを担持し、それを不安定な形で乳剤中に存在せしめる以外何らの役割をもたないことが一般に理解されている。本発明においては、かかる広範な概念の不安定セレン化合物が有利に用いられる。

【0047】本発明で用いられる非不安定型セレン化合物としては特公昭46-4553号、同52-34492号および同52-34491号に記載の化合物が用いられる。非不安定型セレン化合物としては例えば亜セレン酸、セレノシアン化カリウム、セレナゾール類、セレナゾール類の四級塩、ジアリールセレンide、ジアリールジセレンide、ジアルキルセレンide、ジアルキルジセレンide、2-セレナゾリジンジョン、2-セレノオキサゾリジンチオンおよびこれらの誘導体等があげられる。

【0048】本発明で用いられるテルル増感剤としては、例えば、特開平4-204640号、同4-271341号、同4-333043号、同5-303157号、同6-27573号、同6-175258号、同6-180478号、同6-208184号、同6-208146号、同6-317867号、同7-92599号、同7-98483号、同7-104415号、同7-140579号、およびジャーナル・オブ・ケミカル・ソサエティー・ケミカル・コミュニケーション（J. C hem. Soc. Chem. Commun. ）635（1980）、S. パタイ（S. Patai）編、ザ・ケミストリー・オブ・オルガニック・セレンウム・アンド・テルリウム・コンパウンズ（The Chemistry of Organic Selenium Tellurium compounds）、Vol. 1（1986）、同Vol. 2（1987）などに記載の化合物を用いることができる。

【0049】具体的な化合物としては、（Te-a）ジアシルテルリド類、ビス（オキシカルボニル）テルリド類、ビス（カルバモイル）テルリド類（具体的には例えば、ジベンゾイルテルリド、ビス（2, 6-ジメトキシ

[0045] As exemplary unstable selenium sensitizer, isoselenocyanate (Like for example allyl isoselenocyanate aliphatic isoselenocyanate), selenourea, seleno ketones, seleno amides and the seleno carboxylic acid (for example 2-selenopropanoic acid and 2 - selenium butanoic acid), seleno esters and diacylselenide (for example bis (3-chloro-2,6-di methoxy benzoyl) selenide), seleno phosphate, phosphine selenide and the colloidal metal selenium etc are listed.

[0046] Similar type where unstable selenium compound is desirable was expressed on, but these are not limiting ones. If as sensitizer of photographic emulsion you call to this industry technologist the unstable selenium compound, if selenium is unstable, regarding construction of said compound is not very important ones, as for organic part amount of selenium sensitizer molecule bearing these selenium, that other than with unstable form existing in emulsion, it has understood generally that it does not have role of what. Regarding to this invention, it can use unstable selenium compound of this broad concept profitably.

[0047] It can use compound which is stated in Japan Examined Patent Publication Sho 46 - 4553 number, same 52 - 34492 number and same 52 - 34491 number as non-unstable form selenium compound which is used with the this invention. quaternary salt of for example selenious acid, potassium selenocyanide, selenazole and selenazole, you can list diaryl selenide, diaryl di selenide, dialkyl selenide, dialkyl di selenide, 2 - selenazolidene dion, 2 - seleno oxazolidine thione and these derivative etc as non-unstable form selenium compound.

[0048] Is used with this invention as tellurium sensitizer which, for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-204640 number, same 4-271341 number, same 4-333043 number, the same 5-303157 number, same 6-27573 number, same 6-175258 number, the same 6-180478 number, same 6-208184 number, same 6-208146 number, the same 6-317867 number, same 7-92599 number, same 7-98483 number, the same 7-104415 number, same 7-140579 number, and Journal of the Chemical Society \* chemical \* communication (Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (0022-4936, JCCCAT) 635(1980) and S. Patai (S. Patai) compilation, compound which is stated in the \* chemistry \* of \* organic \* selenium \* and \* tellurium \* compounds (The Chemistry of organic selenium Tellurium compounds), Vol.1(1986) and the same Vol.2(1987) etc can be used.

[0049] As exemplary compound, (Te-a) diacyltelluride, bis(oxy carbonyl) telluride and bis(carbamoyl) telluride (concretely the for example dibenzoyl telluride, bis (2,6-di methoxy benzoyl) telluride, bis (ethoxy carbonyl) telluride

ベンゾイル) テルリド、ビス (エトキシカルボニル) テルリド、ビス (N-メチル-N-フェニルカルバモイル) テルリド、ビス (N-ベンジル-N-フェニルカルバモイル) テルリドなどである。) 、さらにジアルジテルリド類、ビス (オキシカルボニル) ジテルリド類、ビス (カルバモイル) ジテルリド類 (具体的には例えば、ジベンゾイルジテルリド、ビス (N-, N-ジフェニルカルバモイル) ジテルリド、ビス (N-, N-ジフェニルカルバモイル) ジテルリドなどである。) 、(Te-b) P=Te結合を有する化合物 (例えば、ホスフィンテルリド類 (例えば、トリブチルホスフィンテルリド、トリー-i-s-o-ブチルホスフィンテルリド、トリー-i-s-o-プロピルホスフィンテルリド、n-ブチルジ-i-s-o-プロピルホスフィンテルリドなど) 、テルロホスホリックアシッドアミド類 (例えば、トリス (ジメチルアミノ) ホスファンテルリド、トリス (ジエチルアミノ) ホスファンテルリドなど) 、テルロホスフィニックアシッドエステル類 (例えば、ジエチルテルロホスフィニックアシッド-O-エチルエステル (Et<sub>2</sub>T<sub>2</sub>O) P=Te) など) 、テルロホスホニックアシッドエステル類 (例えば、エチルジエトキシホスファンテルリドなど) 、(Te-c) テルロカルボン酸塩類 (例えば、テルロベンゾイックアシッドカリウム塩、2-メトキシテルロベンゾイックアシッドカリウム塩など) 、(Te-d) Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類 (例えば、Te-(3'-オキソブチル) テルロベンゾエート、Te-メチルテルロベンゾエートなど) 、(Te-e) ジ (ポリ) テルリド類、テルリド類 (例えば、ジエチルジテルリド、ビス (シアノエチル) ジテルリド、ジピリジルジテルリドなど) 、(Te-f) テルロール類 (例えば、エタンテルロール、ソジウムエタンテルロールなど) 、(Te-g) テルロアセタール類 (例えば、1, 1-ビス (メチルテルロ) ブタン、トリテルランなど) 、(Te-h) テルロスルホナート類 (例えば、Te-エチルベンゼンテルロスルホナートなど) 、(Te-i) P-Te結合を有する化合物 (例えば、テルロホスホリックアシッド) 、Te-オルガニルエステル類 (例えば、具体的には、テルロホスホリックアシッド-O-オージエチル-Te-メチルエステル、テルロホスホリックアシッド-O, O-ジブチル-Te-エチルエスルなど) 、(Te-j) 含Teヘテロ環類 (例えば、テルラジアゾール類など) 、(Te-k) テルロカルボニル化合物 (例えば、テルロ尿素類 (例えば、N, N'-ジメチルエチレンテルロウレア、N, N'-ジエチルエチレンテルロウレアなど環状テルロ尿素化合物がほしい。) 、テルロアミド類 (例えば、ジメチルテルロベンズアミド、N, N-ジプロピル-4-メトキシテルロベンズアミドなど) 、テルロヒドラジド類 (例えば、(N, N', N'-トリメチル) テルロベンゾヒドラジドなど) 、(Te-l) 無機テルル化合物 (例えば、テルリウムスルフィド類、ソジウムテルリド、ポタシウムテルリド、など) 、(Te-m) コロイド状テルル、などを用いることができる。

and bis (N - methyl - N - phenyl carbamoyl ) it is a telluride and a bis (N - benzyl - N - phenyl carbamoyl ) telluride etc. ) Furthermore diacyl di telluride, bis (oxycarbonyl) di telluride and bis (carbamoyl) di telluride (concretely for example dibenzoyl di telluride and bis (N - methyl - N - phenyl carbamoyl ) it is a di telluride and a bis (N,N-di phenyl carbamoyl) di telluride etc. ), ( Te - b) compound which possesses P=Te bond (the for example phosphine telluride (the for example tributyl phosphine telluride , tri- iso - butyl phosphine telluride , tri- iso - propyl phosphine telluride , n- butyl di- iso - propyl phosphine telluride etc), telluro phosphoric acid amides ( for example tris (dimethylamino) phosphane telluride , tris (diethyl amino) phosphane telluride etc), telluro phosphinic acid esters ( for example diethyl telluro phosphinic acid - O - ethyl ester (Et<sub>2</sub>O)P= Te) etc), telluro phosphonic acid esters ( for example ethyl diethoxy phosphane telluride etc), ( Te - c) tellurocarbonate ( for example telluro benzoic acid potassium salt , 2 - methoxy telluro benzoic acid potassium salt etc), ( Te - d) Te - organyl tellurocarboxylate ester ( for example Te - (3' - oxo butyl) telluro benzoate , Te - methyl telluro benzoate etc), ( Te - e) di(poly)telluride, telluride ( for example diethyl di telluride, bis (cyanoethyl) di telluride , di pyridyl di telluride etc), ( Te - f) tellurol ( for example ethane tellurol , sodium ethane tellurorate etc), ( Te - g) telluroacetal (, ( Te - h) tellurosulfonate, ( Te - i) compound (for example telluro phosphoric acid) and the Te - organyl esters (such as for example Te - ethyl benzene tellurosulfonate ) such as for example 1,1 - bis (methyl telluro) butane and tri tellurane ( for example concretely, telluro phosphoric acid - O,O-di ethyl - Te - methyl ester and telluro phosphoric acid - O,O-di butyl - Te - ethyl ester etc) which possessthe P-Te bond, ( Te - j) Te-containing heterocyclic ring ( for example tellura diazole etc), ( Te - k) tellurocarbonyl compound (the for example telluro urea(cyclic telluro urea compound such as for example N,N-di methyl ethylene telluro urea and N,N'-di ethyl ethylene telluro urea is desirable. ) ( Te - l) inorganic tellurium compound such as telluro amides ( for example dimethyl telluro benzamide and N,N-di propyl - 4 - methoxy telluro benzamide etc) and the telluro hydrazide ( for example (N,N,N'-trimethyl) telluro benzo hydrazide ) ( for example tellurium sulfides , sodium telluride , potassium telluride and etc), ( Te - m) colloidal tellurium and etc can be used.

【0050】本発明においては、好ましくは硫黄増感及び／又はセレン増感及び／又はテルル増感による化学増感が施されていることがよく、更に、セレン増感及び／又はテルル増感による化学増感が少なくとも施されていることが好ましい。また、本発明においては、硫黄増感、セレン増感、テルル増感をそれぞれ単独で用いてもよく、任意の組み合わせで用いてもよいが、好ましい態様としてはいずれかの2種類あるいは3種類の組み合わせが挙げられる。

【0051】本発明におけるカルコゲン増感剤の使用量は本発明の効果が発現する限りにおいては特に制限はないが、ハロゲン化銀1モルあたり $1 \times 10^{-8}$ モル以上 $\times 10^{-1}$ モル以下が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-7}$ モル以上 $1 \times 10^{-2}$ モル以下である。

【0052】本発明におけるカルコゲン増感剤の添加は本発明の効果が発現する限りにおいては特に制限はないが、好ましくはハロゲン化銀粒子形成後、有機脂肪酸銀（後述する）とハロゲン化銀粒子を混合するまでの間がよく、ハロゲン化銀粒子を脱塩後、有機脂肪酸銀と混合するまでの間がより好ましい。|

【0053】本発明のハロゲン化銀乳剤は、又、金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を上記のカルコゲン化合物による増感法に加えて用いることができる。これらの増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物を用いることができるが、特開平7-128768号等に記載の化合物を使用することができる。貴金属増感法に好ましく用いられる化合物としては例えば塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイト、あるいは米国特許2,448,060号、英国特許618,061号などに記載されている化合物を好ましく用いることができる。還元増感法的具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0054】本発明のハロゲン化銀乳剤は分光増感色素によって分光増感されることが好ましい。|

[0050] Regarding to this invention, it is good for chemical sensitization due to preferably sulfur sensitization and/or selenium sensitization and/or tellurium sensitization to be administered furthermore, it is desirable for chemical sensitization due to the selenium sensitization and/or tellurium sensitization to be at least administered. In addition, regarding to this invention, it is possible to use with optional combination to be possible to use sulfur sensitization, selenium sensitization and the tellurium sensitization respectively with alone, you can list 2 kinds of theory or combination of 3 kinds, but as desirable embodiment.

[0051] If effect of this invention reveals amount used of chalcogen sensitizer in this invention in there is not especially restriction. silver halide per mole  $1 \times 10^{-8}$  mole or more  $1 \times 10^{-1}$  mole or less is desirable, it is a more preferably  $1 \times 10^{-7}$  mole or more  $1 \times 10^{-2}$  mole or less.

[0052] If effect of this invention reveals addition of chalcogen sensitizer in this invention in there is not especially restriction. Until after preferably silver halide grain forming, organic aliphatic acid silver salt (It mentions later.) with silver halide particle is mixed, between is good, until silver halide particle after desalting, is mixed with organic aliphatic acid silver salt, between is more desirable.

[0053] also, gold compound and platinum, palladium, iridium compound or other noble metal sensitization method and reductive sensitization method you can use silver halide emulsion of this invention, in addition to sensitization method due to the above-mentioned chalcogen compound. compound of public knowledge can be used as compound which is used for these sensitization method desirably, but compound which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-128768 number etc can be used. compound which is stated in for example chloroauric acid, potassium chloroaurate, potassium aurithiocyanate, the gold sulfide, gold selenide or U.S. Patent 2,448,060 number and British Patent 618,061 number etc as the compound which is used for noble metal sensitization method desirably can be used desirably. for example tin(I) chloride, amino imino methane sulfonic acid, hydrazine derivative, borane compound, silane compound and polyamine compound etc can be used for other than ascorbic acid and thiourea dioxide as exemplary compound of the reductive sensitization method. In addition, pH of emulsion keeping 7 or greater or pAg in the 8.3 or less, reductive sensitization it is possible by maturing. In addition, reductive sensitization it is possible by introducing single addition portion of the silver ion in grain forming.

[0054] Silver halide emulsion of this invention spectral sensitization being done is desirable with the spectral sensitization dye.

**[0055]** 分光増感色素はハロゲン化銀粒子に吸着し、増感に寄与するものである。本発明においては、増感色素をハロゲン化銀乳剤粒子に吸着させ、反射スペクトルを測定したときに、J凝集帯の最大吸収波長が555 nm以下であることが好ましい。尚、緑色光を発する蛍光体を利用するX線医療用感光材料への適用においては、本発明に係る分光増感色素をハロゲン化銀乳剤粒子に吸着させ、その反射スペクトルを測定したときに蛍光体からの緑色光と同じ波長域にJ-バンドが形成されるようになることが好ましい。即ち、最大吸収波長は好ましくは520 nm～555 nmの領域に於いて吸収が最大となるJ-バンドが形成される様に分光増感色素を選択し組み合わせることが好ましい。更に好ましくは530～553 nmで、最も好ましくは540～550 nmである。

**[0056]** これらの分光増感色素に他の分光増感色素を併用して用いてもよい。用いられる色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキソノール色素が含まれる。特に有用な色素はシアニン色素、メロシアニン色素及び複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類は通常利用されている核のいずれをも適用できる。即ち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核等で、これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核、即ちインドレン核、ベンズインドレン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核等が適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されてもよい。

**[0057]** メロシアニン色素又は複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核等の5～6員異筋環核を適用することができる。

**[0058]** これらの色素は、ドイツ特許第929,080号、米国特許第2,231,658号、同第2,493,748号、同第2,503,776号、同第2,519,001号、同第2,912,329号、同第3,655,394号、同第3,656,959号、同第3,672,897号、同第3,649,217号、英國特許第1,242,588号、特公昭44-1403

[0055] It is something where spectral sensitization dye adsorbs into silver halide particle, contributes to the sensitization. Regarding to this invention, sensitizing dye adsorbing into silver halide emulsion particle, when measuring reflectance spectrum, it is desirable for maximum absorption wavelength of J-cohesion band to be 555 nm or less. Furthermore spectral sensitization dye which relates to this invention at time of applying to X-ray medical photosensitive material which utilizes phosphor which gives out the green light, adsorbing into silver halide emulsion particle, when measuring reflectance spectrum, as the green light from phosphor it is desirable for J-band that to try is formed to same wavelength region. Namely, maximum absorption wavelength regarding to region of preferably 520 nm to 555 nm, in order for the J-band where absorption becomes maximum to be formed, selects the spectral sensitization dye and combines and thing is desirable. Furthermore with preferably 530 to 553 nm, it is a most preferably 540 to 550 nm.

[0056] Jointly using other spectral sensitization dye to these spectral sensitization dye, it is possible to use. cyanine dye, merocyanine dye, composite cyanine dye, complex merocyanine dye, holopolar cyanine dye, hemicyanine dye, the styryl dye and hemioxonol dye are included as dye which is used. Especially useful dye is dye which belongs to cyanine dye, the merocyanine dye and complex merocyanine dye. These dyes can apply in each case of nucleus which usually is utilized. Namely, it can apply nucleus namely with such as pyrrolidine nucleus, oxazoline nucleus, thiazoline nucleus, pyrrole nucleus, oxazole nucleus, thiazole nucleus, selenazole nucleus, imidazole nucleus, tetrazole nucleus and pyridine nucleus indolenine nucleus, the benzindolenine nucleus, indole nucleus, benzoxazole nucleus, naphthoxazole nucleus, benzothiazole nucleus, naphthothiazole nucleus, the benzoselenazole nucleus, benzimidazole nucleus and quinoline nucleus etc which alicyclic hydrocarbon ring fuses to the nucleus. As for these nucleus on carbon atom optionally substitutable.

[0057] pyrazoline - 5-on core, thiohydantoin nucleus, 2-thioxazolidine - 2,4-dion core, thiazoline - 2,4-dion core, rhodanine nucleus and thiobarbituric acid nucleus or other 5 to 6-membered heterocyclic ring nucleus can be applied as core which possesses keto methine structure in merocyanine dye or the complex merocyanine dye.

[0058] These dye are something which is stated in German Patent No. 929,080 number, the U. S. Patent No. 2,231,658 number, same No. 2,493,748 number, same No. 2,503,776 number, same No. 2,519,001 number, the same No. 2,912,329 number, same No. 3,655,394 number, same No. 3,656,959 number, same No. 3,672,897 number, same No. 3,649,217 number, British Patent No. 1,242,588 number and Japan

0号等に記載されたものである。

【0059】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。本発明の熱現像写真感光材料の露光には、Arレーザー(488 nm)、He-Neレーザー(633 nm)、赤色半導体レーザー(670 nm)、赤外半導体レーザー(780 nm、820 nm)などが用いられるが、医療用X線撮影に用いる場合には、蛍光増感紙と感光材料からなるユニットにX線照射して露光することが好ましい。|

【0060】本発明における分光増感色素の添加量は、色素の種類及びハロゲン化銀の構造、組成、熟成条件、目的、用途などによって異なるが、ハロゲン化銀乳剤中の各感光性粒子の表面の単分子層被覆率30%以上90%以下になる様にすることが好ましく、更に40%~80%が特に好ましい。

【0061】ハロゲン化銀1モル当たりでの分光増感色素の添加適量は、乳剤中に分散したハロゲン化銀粒子の総表面積により変化するが600mg未満が好ましい。更に450mg以下が好ましい。

【0062】増感色素の溶剤としては、従来用いられている水混和性の有機溶剤が使用でき、アルコール類、ケトン類、ニトリル類、アルコキシアルコール類等、具体例として、メタノール、エタノール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、エチレンギリコール、プロピレンギリコール、1,3-プロパンジオール、アセトン、アセトニトリル、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等がある。

【0063】また分光増感色素の分散剤として、従来界面活性剤が用いられてきた。界面活性剤には、アニオン型、カチオン型、ノニオン型、両イオン性型の界面活性剤があるが、本発明においては、これらいずれの界面活性剤も使用できる。|

【0064】増感色素の添加時期は、ハロゲン化銀形成後、有機銀塩形成前でも良く、また有機銀塩を分散後、感光層塗布液の調製時のいずれの時期でも良い。

【0065】これらの増感色素は単独で用いてもよいが、それらの組み合わせを用いてもよく、増感色素の組み

Examined Patent Publication Sho 44 - 14030 number etc.

[0059] It is possible to use these sensitizing dye for alone, but making use of those combinations it is good, combination of sensitizing dye especially is often used with objective of strong color sensitization. With sensitizing dye, being a substance which does not absorb dye or the visible light which does not have that itself spectral sensitization action substantially, it is impossible to include substance which shows strong color sensitization in emulsion. It can use to exposure of thermal developing photographic photosensitive material of this invention, Ar laser (488 nm), the He-Ne laser (633 nm), red color semiconductor laser (670 nm) and infrared semiconductor laser (780 nm and 820 nm) etc, but when it uses for medical X-ray photographing, X-ray irradiating to unit which consists of fluorescence sensitized paper and photosensitive material, it is desirable to expose.

[0060] Addition quantity of spectral sensitization dye in this invention differs types of dye and the structure of silver halide, depending upon composition, ripening condition, objective and application etc, but it is desirable to try to become monomolecular layer coating ratio 30% or higher 90% or lower of the surface of each photosensitive particle in silver halide emulsion, furthermore 40% to 80% especially desirable.

[0061] Addition suitable amount of spectral sensitization dye with per mole of silver halide changes with total surface area of silver halide particle which is dispersed in emulsion, but under of 600 mg is desirable. Furthermore 450 mg or less is desirable.

[0062] As solvent of sensitizing dye, be able to use organic solvent of water miscibility which is used until recently, there is a methanol, a ethanol, a n-propyl alcohol, a isopropyl alcohol, a ethyleneglycol, a propylene glycol, a 1,3-propanediol, a acetone, a acetonitrile, a 2-methoxyethanol and a 2-ethoxyethanol etc, as embodiment such as alcohols, ketones, nitriles and alkoxy alcohols.

[0063] In addition surfactant was used until recently as dispersant of the spectral sensitization dye. There is a surfactant of anionic type, cationic type, nonionic type and zwitterionic type in the surfactant, but regarding to this invention, you can use these each surfactant.

[0064] Addition time of sensitizing dye, is good even after silver halide formation, and before the organic silver salt formation in addition organic silver salt after dispersing, is good any time when manufacturing photosensitive layer coating solution.

[0065] It is possible to use these sensitizing dye with alone, but making use of those combinations it is good, combination of

合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素と共に、それ自身分光増感作用をもたない色素或いは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。|

**[0066]** 本発明において有機銀塩は還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖（10～30、好ましくは15～25の炭素原子数）の脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環が好ましい。配位子が、4.0～10.0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機又は無機の銀塩錯体も有用である。好適な銀塩の例は、Research Disclosure第17029及び29963に記載されており、次のものがある：有機酸の塩（例えば、没食子酸、シウ酸、ベヘン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の塩）；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩（例えば、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等）；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体（例えば、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等）、ヒドロキシ置換酸類（例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-二オキサリチル酸）、チオニン類の銀塩又は錯体（例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-(チアゾリン-2-チオノン、及び3-カルボキシメチル-4-(チアゾリン-2-チオノン））、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩；サッカリ、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；及びメルカプチド類の銀塩。好ましい銀源はベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀である。有機銀塩は好ましくは銀量として4g/m<sup>2</sup>以下で含有せしめる。更に好ましくは3g/m<sup>2</sup>以下である。

**[0067]** 有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールドダブルジェット法等が好ましく用いられる。|

**[0068]** 本発明で好ましく用いられる長鎖脂肪酸銀は、脂肪酸銀と脂肪酸の比率が85:15～100:0であることが好ましく、更に好ましくは87:13～95:5である。この比率以下では、必要な濃度を得るために脂肪酸銀の銀量を塗設しようとした場合、Dmin

sensitizing dye especially is often used with objective of strong color sensitization. With sensitizing dye, being a substance which does not absorb dye or the visible light which does not have that itself spectral sensitization action substantially, it is impossible to include substance which shows strong color sensitization in emulsion.

**[0066]** Regarding to this invention, organic silver salt is reducible silver source, silver salt of organic acid and hetero organic acid which contain reducible silver ion source, aliphatic carboxylic acid and nitrogen-containing heterocycle of the especially long chain (number of carbon atoms of 10 to 30 and preferably 15 to 25) are desirable. ligand, silver salt complex of organic or inorganic, which possesses entire stability constant for the silver ion of 4.0 to 10.0 is useful. Example of preferred silver salt is stated in research Disclosure 17th 029, and 29963 following ones is: salt (for example gallic acid, oxalic acid, behenic (docosanoic) acid, stearic acid, arachidic acid; carboxyalkyl thiourea salt (for example 1-(3-carboxy propyl) thiourea and 1-(3-carboxy propyl)-3,3-di methylthio urea etc) of silver; silver complex of polymer reaction product of aldehyde and hydroxy-substituted aromatic carboxylic acid (for example aldehydes (formaldehyde, acetaldehyde, butyraldehyde), hydroxy-substituted acid (the for example salicylic acid, benzoic acid, 3,5-di hydroxybenzoic acid and the 5,5-thio di salicylic acid), silver salt or complex (the for example 3-(2-carboxy ethyl)-4-hydroxymethyl-4-(thiazoline-2-thione, and 3-carboxymethyl-4-thiazoline-2-thione)) of thione, such as complex of nitrogen acid and silver which are selected from imidazole, pyrazole, urazole, 1,2,4-thiazole and the 1H-tetrazole, 3-amino-5-benzylthio-1,2,4-triazole and benzotriazole or salt; saccharin and 5-chloro salicyl aldoxime or other silver salt; silver salt of and mercaptide. Desirable silver source is silver behenate, silver arachidate and silver stearate. organic silver salt contains with 4 g/m<sup>2</sup> or less as preferably silver amount. Furthermore it is a preferably 3 g/m<sup>2</sup> or less.

**[0067]** Organic silver salt compound is acquired water solubility silver compound and silver and by mixing compound which complexing is done, but correct mixing method, it can use reverse mixing method, the simultaneous mixing method and, kind of controlled double jet method etc which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-127643 number desirably.

**[0068]** As for long chain aliphatic acid silver salt which is used desirably with this invention, it is desirable for ratio of aliphatic acid silver salt and aliphatic acid to be 85:15 to 100:0, furthermore it is a preferably 87:13 to 95:5. With this ratio or less, when coating it tries to do silver amount of aliphatic acid

部の透明性が劣化し、またこれ以上ではカブリ温度が上昇してしまい、好ましくない。この比率は長鎖脂肪酸銀の粉体 100 g 中の銀量を X 線結晶回折により定量し、原料の脂肪酸からの銀化率として算出される。本発明の熱現像写真感光材料には、色調剤を添加することが好ましい。好適な色調剤の例は Research Disclosure 第 17029 号に開示されており、次のものがある。

[0069] イミド類（例えば、フタルイミド）；環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類、及びキナゾリノン（例えば、スクシニイミド、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び 2, 4-チアゾリジンジョン）；ナフタールイミド類（例えば、N-ヒドロキシ-1, 8-ナフタールイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトのヘキサミントリフルオロアセテート）、メルカプタン類（例えば、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール）；N-（アミノメチル）アリールジカルボキシイミド類（例えば、N-（ジメチルアミノメチル）フタルイミド）；プロックされたピラゾール類、イソチウロニウム（isothiuronium）誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ（例えば、N, N' - ヘキサメチレン（1-カルバモイル-3, 5-ジメチルピラゾール）、1, 8-（3, 6-ジオキサオクタン）ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）、及び 2-（トリブロモメチルスルホニル）ベンゾチアゾールの組み合わせ）；メロシアニン染料（例えば、3-エチル-5-（（3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン（ベンゾチアゾリニリデン））-1-メチルエチリデン）-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジョン）；フタラジノン、フタラジノン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩（例えば、4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメチルオキシフタラジノン、及び 2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジョン）；フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組み合わせ（例えば、6-クロロフタラジノン+ベンゼンスルフィン酸ナトリウム又は 8-メチルフタラジノン+p-トリスルホン酸ナトリウム）；フタラジン+フタル酸の組み合わせ：フタラジン（フタラジンの付加物を含む）とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸又は o-フェニレン酸誘導体及びその無水物（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物）から選択される少なくとも 1 つの化合物との組み合わせ；キナゾリンジョン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体；ベンズオキサジン-2, 4-ジオン類（例えば、1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオン）；ピリミジン類及び不斉-トリアジン類（例えば、2, 4-ジヒドロキシリミジン）、及びテトラアザベンタレン誘導体（例えば、3, 6-ジメ

silver saltin order to obtain necessary concentration, transparency of D min sectiondeteriorates, in addition above this fog concentration rises, is notdesirable. silver amount in powder 100g of long chain aliphatic acid silver salt quantification it does this ratio withthe X-ray crystal diffraction , it is calculated as silver conversion ratio from aliphatic acid of starting material. It is desirable in thermal developing photographic photosensitive material of this invention to add colorant. Example of preferred colorant is disclosed in research Disclosure No.17029, are following ones.

[0069] Imides (for example phthalimide); cyclic imides , pyrazoline - 5-on, and quinazolinone ( for example succinimide and 3 - phenyl - 2 - pyrazoline - 5-on , 1 - phenylurazol , quinazoline and 2,4 - thiazolidinedione ); naphthalamide ( for example N - hydroxy - 1,8 - naphthalamide ); cobalt complex (hexamine trifluoroacetate of for example cobalt), mercaptans ( for example 3 - mercapto - 1,2,4 - triazole ); N - (aminomethyl) aryl dicarboxyimide ( for example N - (dimethylamino methyl) phthalimide ); block pyrazoles and isothiuronium (isothiuronium) derivative which are done and combination ofthe photobleach of kind which is ( for example N,N' - hexamethylene (1 - carbamoyl - 3,5-di methyl pyrazole ), combination of 1,8 - (3,6-di oxa octane) bis (isothiuronium trifluoroacetate), and 2 - (tribromo methyl sulfonyl) benzothiazole); merocyanine dye ( for example 3 - ethyl - 5 - ((3 - ethyl - 2 - benzothiazolinylidene (benzothiazolinylidene)) - 1 - methyl ethylidene ) - 2 - thio - 2,4 - oxazolidine dion ); phthalazinone and phthalazinone derivative or metal salt of these derivative ( for example 4 - (1 - naphthyl) phthalazinone , 6-chloro phthalazinone , 5,7-di methyl oxy phthalazinone , and 2,3-di hydro - 1,4 - phthalazine dion ); Combination of phthalazinone and sulfinic acid derivative ( for example 6-chloro phthalazinone + sodium benzenesulfinate or 8 - methyl phthalazinone + sodium p - trisulfonate ); combination of phthalazine + phthalic acid;the phthalazine (adduct of phthalazine is included. ) with combination with compound of at least one which isselected from maleic acid anhydride , and phthalic acid , 2,3 - naphthalenedicarboxylic acid or theo - phenylene acid derivative and its anhydride ( for example phthalic acid , 4 - methyl phthalic acid , 4 - nitro phthalic acid and tetrachlorophthalic acid anhydride ); quinazoline dion, benzoxazine and jp11 jp7キサジン derivative ; benzoxazine - 2,4-dion ( for example 1,3 - benzoxazine - 2,4-dion ); pyrimidines and asymmetric - triazines (for example 2,4-di hydroxypyrimidine), and tetraazapentalene derivative ( for example 3,6-di mercapto - 1,4-di phenyl - 1H,4H - 2,3a,5, 6a - tetraazapentalene ). It is a phthalazone or a phthalazine as desirable colorant.

ルカブト-1, 4-ジフェニル-1H, 4H-2, 3a  
. 5, 6a-テトラアザペンタレン)。好ましい色調剤  
としてはフタラゾン又はフタラジンである。

【0070】更に好ましい色調剤として、上記一般式(1)で表される化合物が挙げられる。

【0071】W<sub>1</sub>~W<sub>4</sub>で表される置換基としては、例えばアルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、n-ブロピル、iso-ブロピル、n-ブチル、iso-ブチル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテンイル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~12、特に好ましくは2~8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニル等が挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~10、特に好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブロキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。)、アシリル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンソイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシリルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンソイルオキシなどが挙げられる。)、アシリルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンソイルア

[0070] Furthermore you can list compound which is displayed with the above-mentioned General Formula (1) as desirable colorant.

[0071] Is displayed with W1 to W4 as substituent which, for example alkyl group (It is a preferably carbon number 1 to 20, a more preferably carbon number 1 to 12 and a particularly preferably carbon number 1 to 8, you can list for example methyl, ethyl, the n - propyl, iso - propyl, n-butyl, iso - butyl, t-butyl, n-octyl, then - decyl, n - hexadecyl, cyclopropyl, cyclopentyl and cyclohexyl etc. ), alkenyl group (It is a preferably carbon number 2 to 20, a more preferably carbon number 2 to 12 and a particularly preferably carbon number 2 to 8, you can list for example vinyl, allyl, the 2 - butenyl and 3 - pentenyl etc. ), alkynyl group (It is a preferably carbon number 2 to 20, a more preferably 2 to 12 and a particularly preferably 2 to 8, you can list for example propargyl and the 3 - pentinyl etc. ), aryl group (It is a preferably carbon number 6 to 30, a more preferably carbon number 6 to 20 and a particularly preferably carbon number 6 to 12, you can list for example phenyl, p - methylphenyl and naphthyl etc. ), amino group (It is a preferably carbon number 0 to 20, a more preferably carbon number 0 to 10 and a particularly preferably carbon number 0 to 6, you can list for example amino, methylamino, the dimethylamino, diethyl amino and dibenzyl amino etc. ), alkoxy group (It is a preferably carbon number 1 to 20, a more preferably carbon number 1 to 12 and a particularly preferably carbon number 1 to 8, you can list for example methoxy, ethoxy and butoxy etc. ), aryloxy group (It is a preferably carbon number 6 to 20, a more preferably carbon number 6 to 16 and a particularly preferably carbon number 6 to 12, you can list for example phenyl oxy and the 2 - naphthyoxy etc. ), acyl group (It is a preferably carbon number 1 to 20, a more preferably carbon number 1 to 16 and a particularly preferably carbon number 1 to 12, you can list for example acetyl, benzoyl, the formyl and pivaloyl etc. ), alkoxy carbonyl group (It is a preferably carbon number 2 to 20, a more preferably carbon number 2 to 16 and a particularly preferably carbon number 2 to 12, you can list for example methoxycarbonyl, ethoxy carbonyl and cyclohexyloxy carbonyl etc. ), aryloxy carbonyl group (It is a preferably carbon number 7 to 20, a more preferably carbon number 7 to 16 and a particularly preferably carbon number 7 to 10, you can list for example phenyl oxycarbonyl etc. ), acyloxy group (It is a preferably carbon number 2 to 20, a more preferably carbon number 2 to 16 and a particularly preferably carbon number 2 to 10, you can list for example acetoxy and the benzoyl oxy etc. ), the acyl amino group (It is a

ミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタノスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～16、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシリ、トシリ、などが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタノスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、ブチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基(例えばイミダゾリル、ピリジル、フリル、ピペリジル、モルホリノなどが挙げられる。)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されていてもよい。

preferably carbon number 2 to 20, a more preferably carbon number 2 to 16 and a particularly preferably carbon number 2 to 10, you can list for example acetyl amino and the benzoyl amino etc. ), alkoxy carbonyl amino group (It is a preferably carbon number 2 to 20, a more preferably carbon number 2 to 16 and a particularly preferably carbon number 2 to 12, you can list for example methoxycarbonylamino etc. ), aryloxy carbonyl amino group (It is a preferably carbon number 7 to 20, a more preferably carbon number 7 to 16 and a particularly preferably carbon number 7 to 12, you can list for example phenyl oxycarbonyl amino etc. ), sulfonyl amino group (It is a preferably carbon number 1 to 20, a more preferably carbon number 1 to 16 and a particularly preferably carbon number 1 to 12, you can list for example methane sulfonyl amino and the benzene sulfonyl amino etc. ), sulfamoyl group (It is a preferably carbon number 0 to 20, a more preferably carbon number 0 to 16 and a particularly preferably carbon number 0 to 12, you can list for example sulfamoyl, methyl sulfamoyl, the dimethyl sulfamoyl and phenyl sulfamoyl etc. ), the carbamoyl group (It is a preferably carbon number 1 to 20, a more preferably carbon number 1 to 16 and a particularly preferably carbon number 1 to 12, you can list for example carbamoyl, methyl carbamoyl, the ethyl carbamoyl, diethyl carbamoyl and phenyl carbamoyl etc. ), alkyl thio group (It is a preferably carbon number 1 to 20, a more preferably carbon number 1 to 16 and a particularly preferably carbon number 1 to 12, you can list for example methylthio and the ethyl thio etc. ), aryl thio group (It is a preferably carbon number 6 to 20, a more preferably carbon number 6 to 16 and a particularly preferably carbon number 6 to 12, you can list for example phenylthio etc. ), sulfonyl group (It is a preferably carbon number 1 to 20, a more preferably carbon number 1 to 16 and a particularly preferably carbon number 1 to 12, you can list for example mesyl, tosyl and etc. ), sulfinyl group (It is a preferably carbon number 1 to 20, a more preferably carbon number 1 to 16 and a particularly preferably carbon number 1 to 12, you can list for example methanesulfinyl and the benzene sulfinyl etc. ), the ureido group (It is a preferably carbon number 1 to 20, a more preferably carbon number 1 to 16 and a particularly preferably carbon number 1 to 12, you can list for example ureido, methyl ureido, the butyl ureido and phenyl ureido etc. ), phosphoric acid amide group (It is a preferably carbon number 1 to 20, a more preferably carbon number 1 to 16 and a particularly preferably carbon number 1 to 12, you can list for example diethyl phosphoric acid amide and the phenyl phosphoric acid amide etc. ), hydroxyl group, mercapto group and halogen atom (for example fluorine atom, chlorine atom, bromine atom and iodine atom), you can list cyano group, sulfo group, carboxyl group, nitro group, hydroxamic acid group, the sulfino group, hydrazino group and heterocyclic group (You can list for example

【0072】 $W_1 \sim W_4$ として、好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシリルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシリルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子である。

【0073】 $W_1 \sim W_4$ で表される基で最も好ましいものは、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、少なくとも1個が炭素数1～4のアルキル基であることが好ましい。さらに $W_1 \sim W_4$ で表される基のうち、2個または3個が水素原子を表すことが好ましい。

【0074】本発明の一般式(1)の化合物における $W_1 \sim W_4$ で表される1価の置換基はさらに置換されていても良く、好ましい置換基の例としては、 $W_1 \sim W_4$ の例として上記に例示されたものの水素原子を除いた例が挙げられる。

【0075】また、 $W_1 \sim W_4$ のうちの隣接する2個は互いに結合して環を形成してもよく、このような環としてはベンゼン環、1,3-ジオキソレン環などが挙げられる。

【0076】以下に本発明の一般式(1)の化合物の代表例を挙げるが、本発明はこれに限定されない。

【0077】

imidazolyl, pyridyl, furyl, bipyridyl and morpholino etc. ) etc. As for these substituent furthermore optionally substitutable.

[0072] As  $W_1$  to  $W_4$ , it is a preferably, a hydrogen atom, a alkyl group, a aryl group, a amino group, a alkoxy group, a aryloxy group, a acyl amino group, a sulfonyl amino group, a carbamoyl group, a hydroxyl group and a halogen atom, furthermore is a preferably, a hydrogen atom, a alkyl group, a aryl group, a alkoxy group, a aryloxy group, a acyl amino group, a sulfonyl amino group and a halogen atom.

[0073] Most desirable one is hydrogen atom or carbon number 1 to 4 alkyl group with group which is displayed with  $W_1$  to  $W_4$ , it is desirable for at least one to be the carbon number 1 to 4 alkyl group. Furthermore among group which are displayed with  $W_1$  to  $W_4$ , it is undesirable for 2 or 3 to display hydrogen atom.

[0074] As example of substituent which substituent of monovalent which is displayed with  $W_1$  to  $W_4$  in compound of General Formula (1) of this invention furthermore is good being substituted, is desirable, were illustrated to description above as example of  $W_1$  to  $W_4$  you can list example which excludes hydrogen atom of those which.

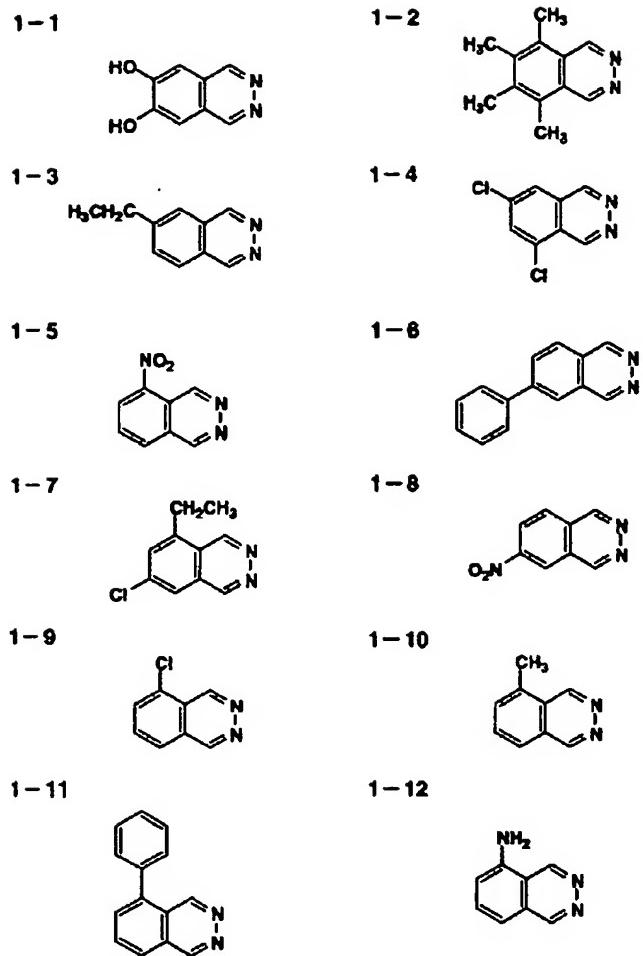
[0075] In addition, 2 where among of  $W_1$  to  $W_4$  is adjacent connecting mutually, may form ring, as this kind of ring benzene ring and 1,3-di oxolene ring etc can list.

[0076] Representative example of compound of General Formula (1) of this invention is listed below, but the this invention is not limited in this.

[0077]

【化3】

[Chemical Formula 3]



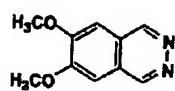
[0078]

[0078]

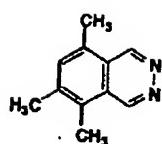
【化4】

[Chemical Formula 4]

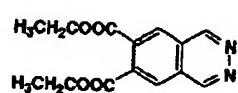
1-13



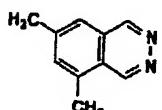
1-14



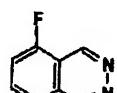
1-15



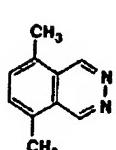
1-16



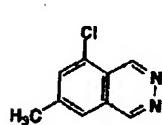
1-17



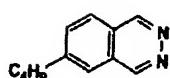
1-18



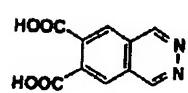
1-19



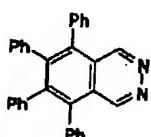
1-20



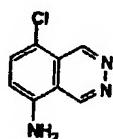
1-21



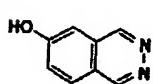
1-22



1-23

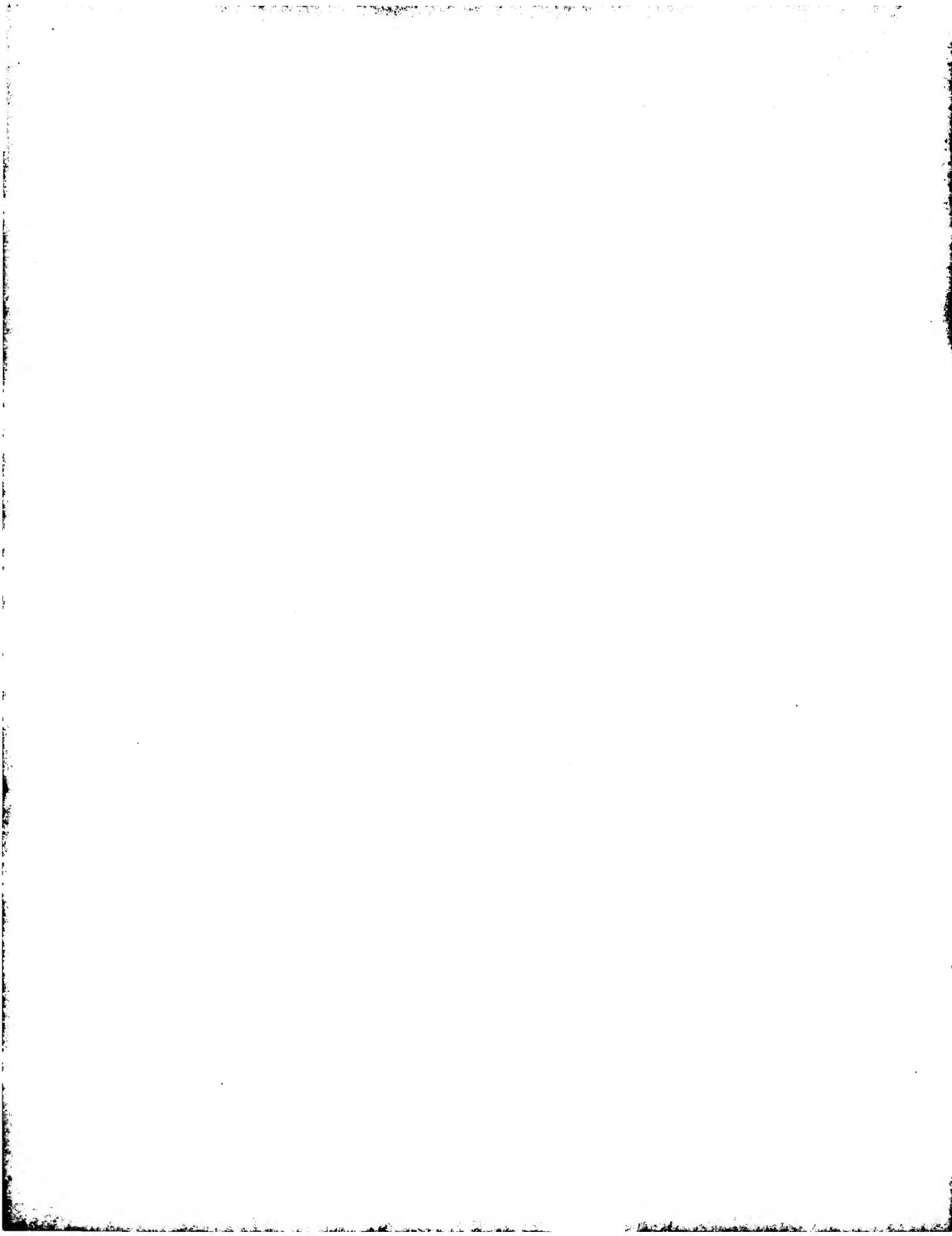


1-24



[0079]

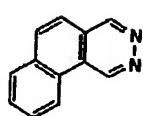
[0079]



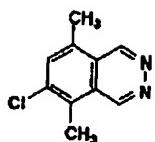
【化合物】

[Chemical Formula 5]

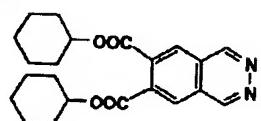
1-25



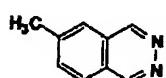
1-26



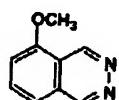
1-27



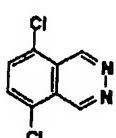
1-28



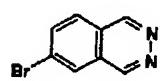
1-29



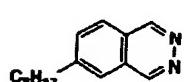
1-30



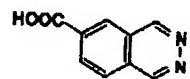
1-31



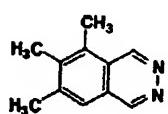
1-32



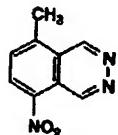
1-33



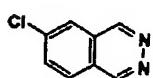
1-34



1-35



1-36

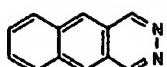


[0080]

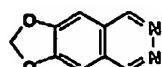
[0080]

【化6】

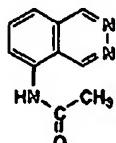
1-37



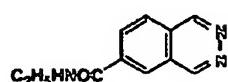
1-39



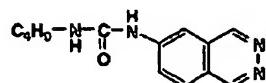
1-41



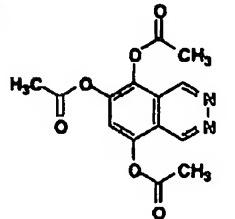
1-43



1-45



1-47

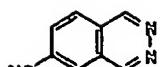


【0081】本発明の一般式(1)で表される化合物は、例えば、R. G. Elder Field, "Heterocyclic Compounds", John Wiley and Sons, Vol. 1~9, 1950~1967やA. R. Katritzky, "Comprehensive Heterocyclic Chemistry", Pergamon Press, 1984などに記載されている既知の方法によって合成することができる。

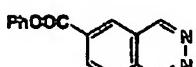
【0082】既知の合成法の大部分は、基本的に対応するフタル酸誘導体（フタルアルデヒド、フタル酸無水物、フタル酸エステルなど）を合成し、これらとヒドラジンを縮合してフタラジン骨格を形成するものであるが、

### [Chemical Formula 6]

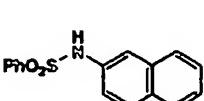
1 - 38



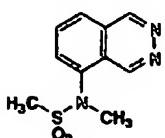
1-40



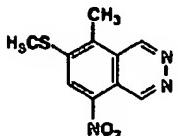
1-42



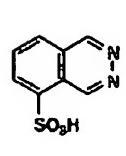
1-44



1-45



1-48



[0081] It can synthesize compound which is displayed with General Formula (1) of the this invention, with known method which is stated in for example R.G.El de r Field,"Hetrocyclic compounds ", such as John Wiley and Sons , Vol.1 to 9,1950 - 1967 and A.R.Katritzky," Comprehensive Heterocyclic Chemistry " and Pergamon Press,1984 .

[0082] It is something where major portion of known synthetic method synthesizes thephthalic acid derivative (Such as phthalaldehyde , phthalic acid anhydride and phthalic acid ester ) which corresponds to basic, these and condenses

Tetrahedron Letters, 22, 345 (1981) に記載されているようにアリールアルダジン誘導体の環化反応から合成することも可能である。

【0083】 $W_1 \sim W_4$ としてニトロ基、アミノ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレトイド基、リン酸アミド基などをを持つ場合、まず、ニトロ置換フタラジンを合成し、この化合物を還元してアミノ置換フタラジンに変換した後、種々の反応剤と反応させ、上記置換基を形成するのが一般的である。

【0084】ニトロ置換フタラジン誘導体は、例えば、市販の3-あるいは4-ニトロ置換フタル酸無水物とヒドラジンを反応させ、ニトロ置換フタラジンジオン（3-あるいは4-ニトロ置換フタラジンジオンも市販されている）を合成し、これを1,4-ジクロロフタラジンに変換し塩素原子を還元反応により除去することにより合成が可能である。また、フタラジン誘導体を直接ニトロ化して合成することもできる。

【0085】 $W_1 \sim W_4$ としてカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基などをを持つ場合、まず、アルコキシカルボニル置換フタラジンを合成した後、エステル基部分を加水分解してカルボキシル基に変換した後、あるいはエster基のまま種々の反応剤と反応させ、上記置換基を形成するのが一般的である。

【0086】アルコキシカルボニル置換フタラジン誘導体は、例えば、Heterocycles, 20, 1279 (1983) などに記載の方法で合成が可能である。

【0087】 $W_1 \sim W_4$ としてメルカプト基、スルホ基、スルフィノ基、スルファモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基をもつ場合、まず、ハロゲン置換フタラジン誘導体を合成し、ハロゲン原子を水硫化ナトリウム、あるいはアルキルメルカプタン、またはアリールメルカプタンなどでメルカプト基、あるいはアルキルチオ基、またはアリールチオ基に置換した後、種々の反応剤と反応させ、上記置換基を形成するのが一般的である。

【0088】ハロゲン置換フタラジン誘導体は、上記記載のニトロ置換フタラジン誘導体と同様に、ハロゲン置換フタル酸無水物とヒドラジンからフタラジンジオンを合成、1,4-ジクロロフタラジンに変換、還元して合成が可能である。

hydrazine and forms phthalazine skeleton, but as stated in Tetrahedron Letters, 22, 345 (1981), also it is possible to synthesize from cyclization reaction of aryl aldazine derivative.

[0083] When it has nitro group, amino group, acyl amino group, alkoxy carbonyl amino group, aryloxy carbonyl amino group, the sulfonyl amino group, ureido group and phosphoric acid amide group etc as  $W_1$  to  $W_4$ , first, synthesizing the nitro substitution phthalazine, reducing this compound and after converting to amino substitution phthalazine, reacting with various reactant, it is general to form above-mentioned substituent.

[0084] Nitro substitution phthalazine derivative, for example commercial 3- or 4-nitro substitution phthalic acid anhydride and hydrazine reacting, synthesizes nitro substitution phthalazine dion (Also 3- or 4-nitro substitution phthalazine dion is marketed.), converts this to 1,4-di chloro phthalazine and synthesis is possible by removing the chlorine atom with reduction reaction. In addition, nitration doing phthalazine derivative directly, it is possible also to synthesize.

[0085] When it has carboxyl group, alkoxy carbonyl group, a ryloxy carbonyl group and carbamoyl group etc as the  $W_1$  to  $W_4$ , first, after synthesizing alkoxy carbonyl substitution phthalazine, to hydrolysis converting ester group portion, after converting to carboxyl group, or while it is a ester group reacting with various reactant, it is general to form the above-mentioned substituent.

[0086] As for alkoxy carbonyl substitution phthalazine derivative, synthesis is possible with the method which is stated in for example Heterocycles (0385-5414), 20, 1279 (1983) etc.

[0087] When it has mercapto group, sulfo group, sulfino group, sulfamoyl group, alkyl thio group, the aryl thio group, sulfonyl group and sulfinyl group as  $W_1$  to  $W_4$ , it is general first, to synthesize halogen substituted phthalazine derivative, halogen atom after with such as sodium bisulfide or alkyl mercaptan or aryl mercaptan substituting in mercapto group or alkyl thio group or aryl thio group, to react with various reactant to form above-mentioned substituent.

[0088] Halogen substituted phthalazine derivative, in same way as nitro substitution phthalazine derivative which is stated on description above, it synthesizes phthalazine dion from halogen substituted phthalic acid anhydride, and hydrazine converts to 1,4-di chloro phthalazine, reduces and synthesis is possible.

[0089]  $W_1 \sim W_4$ としてヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基をもつ場合、まず、アルコキシ置換フタラジン誘導体を合成し、O-アルキル基を除去した後、種々の反応剤と反応させ、上記置換基を形成するのが一般的である。

[0090] アルコキシ置換フタラジン誘導体は、例えば、J. Pharm. Sci., 69, 120 (1980) あるいはJ. Org. Chem., 31, 1912 (1966) に記載の方法により合成が可能である。

[0091] これらの化合物は1種のみ用いても2種以上併用してもよい。|

[0092] 本発明の一般式(1)の化合物は画像形成層を有する面に銀1モル当たりの0.1~50% (モル) の量含まれることが好ましく、0.5~20% (モル) 含まれることがさらに好ましい。

[0093] 本発明の一般式(1)の化合物は、溶液、粉末、固体微粒子分散物など、いかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。本発明の一般式(1)の化合物は固体分散物として添加されていることが好ましい。

[0094] 本発明の一般式(1)の化合物の添加位置に限定ではなく、画像形成層(感光層や感熱層)、保護層、その他の層に添加される。有機銀塩を含む層と同一層あるいはその隣接層や、ハロゲン化銀を含む層と同一層あるいはその隣接層であることが特に好ましい。

[0095] 本発明の熱現像写真感光材料に好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、

[0089] When it has hydroxyl group, alkoxy group, aryloxy group and acyloxy group as the  $W_1$  to  $W_4$ , after first, synthesizes alkoxy-substituted phthalazine derivative, removing O-alkyl group, reacting with various reactant, it is general to form above-mentioned substituent.

[0090] As for alkoxy-substituted phthalazine derivative, synthesis is possible with method which is stated in for example Journal of Pharmaceutical Sciences (0022-3549, JPMSAE), 69, 120(1980) or Journal of Organic Chemistry (0022-3263, JOCEAH), 31, 1912(1966).

[0091] Even when only 1 kind using 2 kinds or more it is possible to jointly use these compound.

[0092] As for compound of General Formula (1) of this invention quantity of 0.1 to 50 % (mole) of per mole of silver it is desirable on surface which possesses image-forming layer to be included, 0.5 to 20 % (mole) furthermore it is desirable to be included.

[0093] It is possible to add compound of General Formula (1) of this invention, with whatever method such as solution, powder and solid microparticle dispersion. solid microparticle dispersion is done with milling means (Such as for example ball mill, shaking ball mill, sand mill, colloid mill, jet mill and roller mill) of public knowledge. In addition, when solid microparticle dispersing, making use of dispersing aid it is good. As for compound of General Formula (1) of this invention, as solid dispersion it is desirable to be added.

[0094] There is no limitation in addition position of compound of General Formula (1) of this invention, image-forming layer (photosensitive layer and heat sensitive layer), is added to protective layer and other layers. As same layer as layer which includes organic silver salt or adjacent layer and layer which includes silver halide especially it is desirable to be same layer or adjacent layer.

[0095] In thermal developing photographic photosensitive material of this invention as for preferred binder with transparent or semitransparent, Being a colorless generally, to be, natural polymer synthesis resin and polymer and copolymer, in addition medium, for example : gelatin, gum arabic, the poly(vinyl alcohol), hydroxyethyl cellulose, cellulose acetate, cellulose acetate butanoate, poly(vinyl pyrrolidone), casein, the starch, poly(acrylic acid), poly(methyl methacrylic acid), poly(vinyl chloride), poly(methacrylic acid), copoly(styrene-maleic anhydride), the copoly(styrene-acrylonitrile), copoly(styrene-butadiene) and poly(vinyl acetal) which form film (for example poly(vinyl formal) and poly(vinyl butyral)), there are poly(ester), poly(urethane), a phenoxy resin, a poly(vinylidene chloride), poly(epoxide), poly(carbonate), a

ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。親水性でも非親水性でもよい。

**[0096]** 本発明においては、感光性層のバインダー量が1.5~6 g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。

**[0097]** さらに好ましくは1.7~5 g/m<sup>2</sup>である。1.5 g/m<sup>2</sup>未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。|

**[0098]** 本発明においては、バックинг層と保護層の両方にマット剤を含有することが好ましく、本発明の寸法の繰り返し精度を高めるには、ポリマーマット剤又は無機マット剤を乳剤層側の全バインダーに対し、重量比で0.5~10%含有することが好ましい。

**[0099]** 本発明において用いられるマット剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでもよい。例えば、無機物としては、スイス特許第330,158号等に記載のシリカ、仏国特許第1,296,995号等に記載のガラス粉、英国特許第1,173,181号等に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜鉛等の炭酸塩、等をマット剤として用いることができる。有機物としては、米国特許第2,322,037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625,451号や英国特許第981,198号等に記載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイス特許第330,158号等に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国特許第3,079,257号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3,022,169号等に記載されたポリカーボネートの様な有機マット剤を用いることができる。

**[0100]** マット剤の形状は、定形、不定形どちらでも良いが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。マット剤の大きさはマット剤の体積を球形に換算したときの直径で表される。本発明においてマット剤の粒径とはこの球形換算した直径のことを示すものとする。

**[0101]** 本発明に用いられるマット剤は、平均粒径が0.5 μm~10 μmであることが好ましく、更に好ましくは1.0 μm~8.0 μmである。又、粒子サイズ分布の変動係数としては、50%以下であることが好ましく、更に好ましくは40%以下であり、特に好ましくは30%以下となるマット剤である。

**[0102]** ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

poly(vinyl acetate), a cellulose esters and poly(amide). With hydrophilicity and it is good with non-hydrophilic.

**[0096]** Regarding to this invention, it is desirable for binder amount of photosensitive layer to be 1.5 to 6 g/m<sup>2</sup>.

**[0097]** Furthermore it is preferably 1.7 to 5 g/m<sup>2</sup>. There are times when under 1.5 g/m<sup>2</sup> density of unexposed part rises, which does not withstand use.

**[0098]** Regarding to this invention, it is desirable to contain matting agent in both of backing layer and protective layer, to raise repetition precision of the dimension of this invention, it is desirable 0.5 to 10 % to contain polymer matting agent or the inorganic matting agent with weight ratio vis-a-vis all binder of emulsion side.

**[0099]**

**[0100]** Shape of matting agent, fixed form, is good amorphous whichever, but with preferably fixed form, it can use sphere desirably. size of matting agent when converting volume of matting agent to the sphere, is displayed with diameter. Regarding to this invention, particle diameter of matting agent this sphere show the thing of diameter which is converted.

**[0101]** As for matting agent which is used for this invention, it is desirable for the average particle diameter to be 0.5 m to 10 m, furthermore it is preferably 1.0 m to 8.0 m. As variance of also, particle size distribution, it is desirable to be a 50 % or lower, furthermore it is a preferably 40 % or lower, it is a matting agent which becomes particularly preferably 30 % or lower.

**[0102]** Here, variance of particle size distribution is value which is displayed with below-mentioned formula.

[0103] (粒径の標準偏差) / (粒径の平均値) × 100

本発明に係るマット剤は任意の構成層中に含むことができるが、本発明の目的を達成するためには好ましくは感光性層以外の構成層であり、更に好ましくは支持体から見て最も外側の層である。

[0104] 本発明に係るマット剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマット剤を噴霧する方法を用いててもよい。また複数の種類のマット剤を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

[0105] 本発明の熱現像写真感光材料は常温で安定であるが、露光後高温に加熱することで現像される。加熱温度としては80°C以上200°C以下が好ましく、更に好ましくは100°C以上150°C以下である。加熱温度が80°C以下では短時間で十分な画像密度が得られず、また200°C以上ではバインダーが溶融し、ローラーへの転写など、画像そのものや搬送性にも悪影響を及ぼし好ましくない。加熱することで有機銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

[0106] 本発明の熱現像写真感光材料は支持体の両側上に少なくとも一層の感光性層を有している。支持体の上に感光性層のみを形成しても良いが、感光性層の上に少なくとも1層の非感光性層を形成することが好ましい。感光性層に通過する光の量又は波長分布を制御するためにフィルター層を形成しても良いし、感光性層に染料又は顔料を含ませても良い。感光性層は複数層にしても良く、また階調の調節のため感度を高感層／低感層又は低感層／高感層にしても良い。各種の添加剤は感光性層、非感光性層、又はその他の形成層のいずれに添加しても良い。本発明の熱現像写真感光材料には例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。

[0103] (Standard deviation of particle diameter) / (mean value of particle diameter) X 100

To include in optional constituent layer it is possible matting agent which relates to this invention, but in order to achieve objective of this invention, it is a constituent layer other than preferably photosensitive layer, most it is a layer of outside furthermore considered as preferably support.

[0104] Addition method of matting agent which relates to this invention, dispersing in the precoating liquid, may be method which it applies and, after applying the coating solution, before drying ends, making use of method which matting agent thespraying is done it is good. In addition when matting agent of types of multiple is added, it ispossible to jointly use method of both.

[0105] Thermal developing photographic photosensitive material of this invention is stability with ambient temperature, but after exposingit is developed by fact that it heats to high temperature. 80 °C or higher 200 °C or below is desirable as heating temperature, furthermore it is a preferably 100 °C or higher 150 °C or below. heating temperature with 80 °C or below sufficient image density is not acquired with short time, inaddition with 200 °C or higher binder melts, causes adverse effect, imageitself such as copying to roller and and to also transport property is notdesirable. silver is formed by fact that it heats organic silver salt (It functions as oxidant. ) with via the redox reaction with reducing agent. This redox reaction is promoted by catalysis of latent image which with exposureoccurs in silver halide. silver which is formed with reaction of organic silver salt in exposed regionoffers black image, this forms unexposed region and contrast , can do theformation of image. It advances this reaction process, with thing forming which supplies thewater or other processing solution from outside.

[0106] Thermal developing photographic photosensitive material of this invention has had photosensitive layer of at least one layer on both sides of the support. It is good forming only photosensitive layer on support, but it is desirable atleast to form nonphotosensitive layer of 1 layer on photosensitive layer. It is good forming filter layer in order to control quantity or thewavelength distribution of light which is passed in photosensitive layer and, it is good makingthe dye or pigment photosensitive layer include. photosensitive layer with as multiple layers it is good, in addition for adjusting thegradation sensitivity to high sensitivity layer / low sensitivity layer or low sensitivity layer / high sensitivity layer it is good. photosensitive layer , nonphotosensitive layer , it is good adding various additive towichever of or other forming layer. In thermal developing photographic photosensitive material of

【0107】本発明は、露光後に熱または光によって漂白される染料を支持体中か、支持体上のいずれか一層に含有するが、感光材料を蛍光増感紙に挟んで両面から露光する場合のクロスオーバー光を遮断する目的には、感光層よりも支持体に近い層または支持体中に含有するのが好ましい。

【0108】本発明のクロスオーバー光遮断層に用いられる染料には、画像露光時に熱現像感光層を透過して来る光をメロシアニン色素で吸収してクロスオーバー光を遮断し、また加熱現像後の全面露光による感光性含ハロゲン化合物の光分解によって生成するハロゲンラジカル又はハロゲン化水素酸の作用でメロシアニン色素が脱色されることで透明化する（光漂白）方法が好ましく用いられる。

【0109】本発明のクロスオーバー光遮断層に好ましく用いられる光漂白性着色組成物の一要素である感光性含ハロゲン化合物は光の照射によって分解してハロゲンラジカル又はハロゲン化水素酸を放出する有機化合物である。このような化合物は、例えば米国特許第3,902,903号、英国特許第1,432,138号各明細書、特開昭50-120328号、同50-119624号、同55-24113号公報などによって多くのものが公知であり、本発明ではそのような公知の感光性含ハロゲン化合物の中から適宜選択して感光性含ハロゲン化合物として採用することができる。

【0110】本発明の感光性含ハロゲン化合物の典型的な例としては次の一般式（I）で表される化合物が挙げられる。

【0111】

【化7】

一般式(I)



【0112】式中、Xはハロゲン原子を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は同じでも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲ

this invention making use of for example surfactant, antioxidant, the stabilizer, plasticizer, ultraviolet absorber and coating aid etc it is good.

[0107] This invention, after exposing contains dye which bleaching is done in any one layer in support or on support due to heat or light, but putting between photosensitive material to fluorescence sensitized paper, it is desirable in objective which blocks crossover light when it exposes from both surfaces to containin layer or support which is close to support in comparison with the photosensitive layer.

[0108] Absorbing light which transmits thermal developing photosensitive layer at time of image exposure with merocyanine dye, blocking crossover light, in action of halogen radical or thehydrohalic acid which it forms with photodecomposition of photosensitive halogen containing chemical material inaddition due to entire surface exposure after thermal developing (Optical bleaching) method which the clarification it does it can use to dye which is used for crossover light shieldinglayer of this invention, merocyanine dye desirably by fact that decoloration it is done.

[0109] Photosensitive halogen containing compound which is one element of optical bleaching property colored composition which is used for the crossover light shielding layer of this invention desirably disassembling with lighting of light, is organic compound which discharges halogen radical or hydrohalic acid. This kind of compound, many ones are public knowledge for example U. S. Patent No. 3,902,903 number, the British Patent No. 1,432,138 number each specification, with Japan Unexamined Patent Publication Showa 50 - 120328 number, same 50 - 119624 number and same 55 - 24113 disclosure etc, with this invention it can select appropriately from midst of photosensitive halogen containing compound of that kind of public knowledge and it can adopt as the photosensitive halogen containing compound.

[0110] You can list compound which is displayed with following General Formula (I) as typical example of photosensitive halogen containing compound of this invention.

[0111]

[Chemical Formula 7]

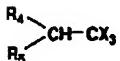
[0112] In Formula, X displays halogen atom. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> being same, even when is possible, each hydrogen atom, alkyl

ン原子、ニトロ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数2～11のアルキルカルボニル基、炭素数7～15のアリールカルボニル基、炭素数1～10のアルキル基若しくは炭素数6～14のアリール基が置換したアミド基又は炭素数1～10のアルキル基若しくは炭素数6～14のアリール基が置換したスルホネート基（これらの基の中のアルキル基又はアリール基は更にハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、カルバメート基、カーボネート基、スルホネート基又はカルボキシレート基などで置換されていてもよい）を表す。R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は互いに結合してシクロアルキル環を形成してもよい。

【0113】一般式(1)に包含される化合物を更に具体的に表せば、四臭化炭素テトラブロムブタン、ヘキサブロムシクロヘキサン、α-クロロ-p-ニトロトルエン、ヨードホルム、ヘキサブロムエタン、ベンゾトリクロライド、α-ブロム-p-ニトロトルエン、α-ブロム-m-ニトロトルエン、α, α'-ジクロロ-o-キシレン、α, α'-ジブロム-p-キシレン、α, α', α'-テトラブロムキシレン、トリブロムエチルシンナメートなどの他に、式：|

【0114】

【化8】



【0115】で表される化合物、ここでR<sub>4</sub>はアルキル基又はアリール基を表し、R<sub>5</sub>はヒドロキシ基、アルコキシ基、カルバメート基、カルボネート基、スルホネート基、ホスフェート基又はカルボキシレート基を表し、Xはハロゲン原子を表す。例えば、2, 2, 2-トリブロムエタノール、2, 2, 2-トリブロムエチルシクロヘキサンカルバメート、2, 2, 2-トリブロムエチルベンゼンカルバメート、2, 2, 2-トリブロムエチルベンゾエート、2, 2, 2-トリブロムエチルエチルカルボネート、1, 1, 1-トリクロロプロパノール、2, 2, 2-トリクロルエタノール、2, 2-ジブロム-2-クロル-1-フェニルエタノール、2-メチル-1, 1, 1-トリブロム-2-プロパノール、ビス(2, 2, 2-トリブロムエトキシ)ジフェニルメタン、p-トルエンスルホニルトリブロムエチルウレタン、2, 2, 2-トリブロムエチルステアレート、2, 2, 2-トリブロムエチルフロエート、ビス(2, 2, 2-トリブロムエチル)サクシネートなど、式：

【0116】

carbonyl group of halogen atom, nitro group, carbon number 1 to 10 alkyl group, carbon number 6 to 14 aryl group and carbon number 2 to 11, aryl carbonyl group of carbon number 7 to 15, to differ, displays sulfonate group (As for alkyl group or aryl group in these bases furthermore optionally substitutable with such as halogen atom, hydroxyl group, nitro group, alkyl group, aryl group, alkoxy group, carbamate group, carbonate group and sulfonate group or carboxylate group) which amide group or thecarbon number 1 to 10 alkyl group or carbon number 6 to 14 aryl group which carbon number 1 to 10 alkyl group or carbon number 6 to 14 aryl group substitute substitute. R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> connecting mutually, may form cycloalkyl ring.

[0113] If furthermore you display compound which is included in General Formula (1)concretely, carbon tetrabromide tetrabromobutane, hexabromocyclohexane and -chloro-p-nitrotoluene, iodo form, the hexa bromo ethane, benzo tri chloride and -bromo-p-nitrotoluene, -bromo-m-nitrotoluene, the, '-di chloro-o-xylene, , '-di bromo-p-xylene, in , , ', '- tetra bromo xylene and tri bromo ethyl cinnamate or other otherthings, formula:

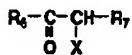
【0114】

[Chemical Formula 8]

[0115] So compound which is displayed, R<sub>4</sub> displays alkyl group or aryl group here, the R<sub>5</sub> displays hydroxyl group, alkoxy group, carbamate group, carbonate group, the sulfonate group, phosphate basis or carboxylate group, X displays halogen atom. for example 2,2,2 - tri bromo ethanol, 2,2,2 - tri bromo ethyl cyclohexane carbamate, 2,2,2 - tri bromo ethyl benzene carbamate, 2,2,2 - tri bromo ethyl benzoate, 2,2,2 - tri bromo ethyl ethyl carbonate, 1,1,1 - trichloro propanol, 2,2,2 - trichloro ethanol and 2,2-di bromo - 2 - chloro - 1 - phenyl ethanol, 2 - methyl - 1,1,1 - tri bromo - 2 - propanol, formula such as bis(2,2,2 - tri bromo ethoxy) diphenylmethane, p-toluenesulfonyl group tri bromo ethyl urethane, 2,2,2 - tri bromo ethyl stearate, 2,2,2 - tri bromo ethyl - furo A. jp7 and bis(2,2,2 - tri bromo ethyl) succinate :

【0116】

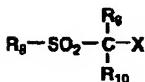
【化9】



【0117】で表される化合物、ここでR<sub>6</sub>はアミノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～14のアリール基を表し、R<sub>7</sub>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアシル基を表し、Xはハロゲン原子を表す。例えば、2-ブロモアセトフェノン、2-ブロモ-2-フェニルアセトフェノン、2-ブロモ-1,3-ジフェニル-1,3-ブロパンジオン、α-ブロモ-2,5-ジメトキシアセトフェノン、α-ブロモ-α-ニトロ-β-フェニルブチロフェノン、α-ヨード-α-ニトロ-β-フェニルブチロフェノン、2-ブロモ-p-フェニルアセトフェノン、2-ブロモ-p-ブロムアセトフェノン、1,3-ジクロロアセトン、2,2'-ジクロロ-4-クロロメチルカルボナミドベンゾフェノンなど、式：

【0118】

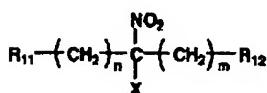
【化10】



【0119】で表される化合物、ここでR<sub>8</sub>は炭素数6～12のアリール基又はベンゾチアゾール基を表し、R<sub>9</sub>とR<sub>10</sub>は互いに同じでも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～11のアミド基を表し、Xはハロゲン原子を表す。例えば、2-ブロム-2-フェニルスルホニルアセトアミド、2-ブロム-2-(p-トリルスルホニル)アセトアミド、2-トリプロムメチルスルホニルベンゾチアゾール、ジブロムメチルスルホニルベンゼン、トリブロムメチルスルホニルベンゼンなど、及び式：|

【0120】

【化11】



【0121】で表される化合物、ここでn及びmは1～5の整数を表し、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>はOH

【0122】

[Chemical Formula 9]

[0117] So compound which is displayed, R6 displays amino group, the carbon number 1 to 10 alkyl group and carbon number 6 to 14 aryl group here, R7 displays hydrogen atom, carbon number 1 to 10 alkyl group and the carbon number 1 to 10 acyl group, X displays halogen atom. for example 2 - bromo acetophenone and 2 - bromo - 2 - phenyl acetophenone , 2 - bromo - 1,3-di phenyl - 1,3 - propane dion, - bromo - 2,5-di methoxy acetophenone , - bromo - - nitro - - phenyl butyrophenone , - iodo - - nitro - - phenyl butyrophenone , 2 - bromo - p - phenyl acetophenone , 2-chloro - p - phenyl acetophenone , 2 - bromo - p - bromo acetophenone , formula such as 1,3-di chloro acetone and 2,2'-di chloro -4-chloro methyl carbo commo ド- benzophenone :

[0118]

[Chemical Formula 10]

[0119] So compound which is displayed, R8 displays carbon number 6 to 12 aryl group or thebenzothiazole group here, R9 and R10 being mutually same, even whenare possible, each hydrogen atom, halogen atom, display carbon number 1 to 5 alkyl group or carbon number 1 to 11the amide group, to differ, X displays halogen atom. for example 2 - bromo - 2 - phenyl sulfonyl acetamide , 2 - bromo - 2 - (p - tolyl sulfonyl) acetamide , and formula such as 2 - tri bromo methyl sulfonyl benzothiazole , dibromo methyl sulfonyl benzene and tri bromo methyl sulfonyl benzene :

[0120]

[Chemical Formula 11]

[0121] So compound which is displayed, n and m to display integer of the 1 to 5 here, as for R11 and R12 OH

[0122]

【化12】



【0123】又は $-SO_2-R'$ 、ここで $R'$ は炭素数11～5のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を表し、Xはハロゲン原子を表す。例えば、2-ブロモ-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオール、1, 3-ジベンゾイルオキシ-2-ブロモ-2-ニトロプロパン、2-ブロモ-2-ニトロトリメチレンビスフェニルカーボネートなどがある。|

【0124】別の例として、次の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。

【0125】

【化13】

一般式(II)



【0126】式中Aは置換基を有していてもよいヘテロ環を表し、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>及びB<sub>3</sub>は水素原子、塩素原子及び臭素原子の中から選ばれる原子を表す。ただし、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>の少なくとも1つは塩素原子又は臭素原子である。

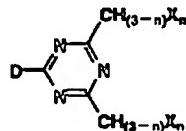
【0127】具体例としては、ω, ω, ω-トリブロモキナルジン、ω, ω-ジブロモキナルジン、2-ω, ω, ω-トリブロモメチル-4-メチルキナルジン、ω, ω-ジクロロメチルキノリンなどの米国特許第3, 902, 903号明細書に記載された化合物がある。

【0128】更に、次の一般式(III)で表される化合物が挙げられる。

【0129】

【化14】

一般式(III)



【0130】式中Dはハロゲン原子で置換されていても

[Chemical Formula 12]

[0123] Or -  $SO_2-R'$ ,  $R'$  displays carbon number 1 to 5 alkyl group or carbon number 6 to 12 aryl group here, the X displays halogen atom. for example 2 - bromo - 2 - nitro - 1,3 - propanediol , there is a 1,3-di benzoyl oxy - 2 - bromo - 2 - nitropropane and a 2 - bromo - 2 - nitro trimethylene bis - phenyl carbonate etc.

[0124] As another example, you can list compound which is displayed with the following General Formula (II).

[0125]

[Chemical Formula 13]

[0126] A in Formula displays optionally substituted heterocyclic ring, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> and B<sub>3</sub> display atom which is chosen from midst of hydrogen atom and the chlorine atom and bromine atom. However, at least one of B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> is chlorine atom or bromine atom.

[0127] As embodiment, , , - tribromo quinaldine , , -di bromo quinaldine and 2 - , , - tribromo methyl - 4 - methyl quinaldine , there is a compound which is stated in , -di chloromethyl quinoline or other U. S. Patent No. 3, 902,903 specification.

[0128] Furthermore, you can list compound which is displayed with the following general formula (III).

[0129]

[Chemical Formula 14]

[0130] D in Formula displays optionally substitutable carbon nu

よい炭素数1～5のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基を表し、Xはハロゲン原子を表し、nは1～3の整数を表す。

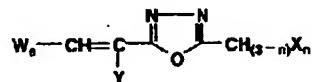
【0131】具体例には2, 4-ビス(トリブロムメチル)-6-メチルトリアジン、2, 4, 6-トリス(ジブロムメチル)トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブロムメチル)トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロルメチル)トリアジン、2, 4-ビス(トリクロルメチル)-6-メチルトリアジン、2, 4-ビス(トリクロルメチル)-6-フェニルトリアジンなどがある。

【0132】又、次の一般式(IV)で表される化合物も好ましい。

【0133】

【化15】

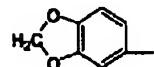
一般式(IV)



【0134】式中、W<sub>a</sub>は置換された若しくは未置換のフェニル基又は無置換のナフチルを表し、フェニル基はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～3のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基を置換基として持つ。またフェニル基は2つのアルコキシ基が環を作ったような構造である।

【0135】

【化16】



【0136】の形をとってもよい。置換基の数はハロゲン原子の場合は1つ又は2つであるがその他の場合は1つである。Yは水素原子、炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基を表す。Xはハロゲン原子を表し、nは1～3の整数を表す。|

【0137】具体例としては次のような特開昭55-24113号公報に記載された化合物がある。

【0138】

mber 1 to 5 alkyl group or carbon number 6 to 10 aryl group with halogen atom, the X displays halogen atom, n displays integer of the 1 to 3.

[0131] There is a for a concrete example 2,4 - bis (tri bromo m ethyl) - 6 - methyl triazine , a 2,4,6 - tris (dibromo methyl) triazine , a 2,4,6 - tris (tri bromo methyl) triazine , a 2,4,6 - tris (trichloromethyl) triazine , a 2,4 - bis (trichloromethyl) - 6 - methyl triazine and a 2,4 - bis (trichloromethyl) - 6 - phenyl triazine etc.

[0132] Also compound which is displayed with also, following General Formula (IV) is desirable.

[0133]

[Chemical Formula 15]

[0134] In Formula, Wa was substituted or to display phenyl group of the unsubstituted or unsubstituted naphthyl, phenyl group has halogen atom, nitro group, cyano group, the carbon number 1 to 3 alkyl group or carbon number 1 to 4 alkoxy group as substituent. In addition phenyl group, being a kind of structure where 2 alkoxy group made ringit is

[0135]

[Chemical Formula 16]

[0136] It is possible to take shape. number of substituents in case of halogen atom is one or two, but in case of other things it is a one. Y displays hydrogen atom and carbon number 1 to 3 alkyl group or phenyl group. X displays halogen atom, n displays integer of the 1 to 3.

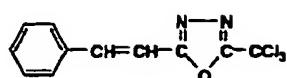
[0137] There is a compound which is stated in next kind of Japan Unexamined Patent Publication Showa 55 - 24113 disclosure as the embodiment.

[0138]

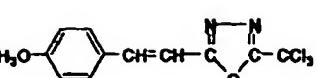
【化17】

[Chemical Formula 17]

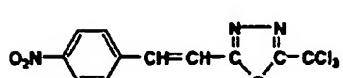
1



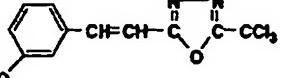
7



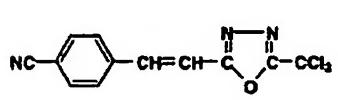
2



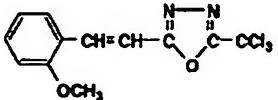
8



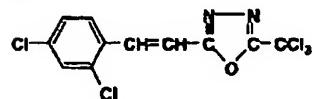
3



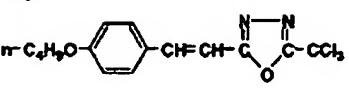
9



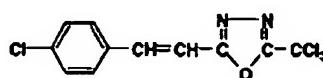
4



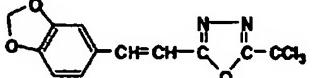
10



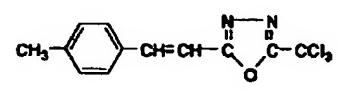
5



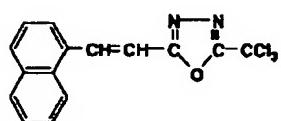
11



6



12



[0139]

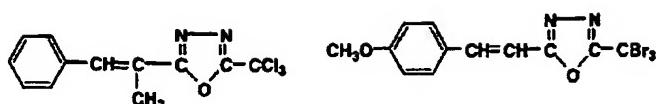
[0139]

【化18】

[Chemical Formula 18]

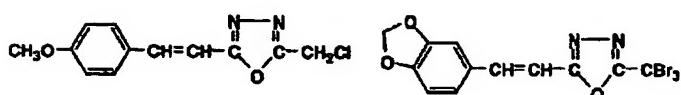
13

17



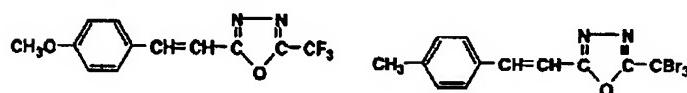
14

18

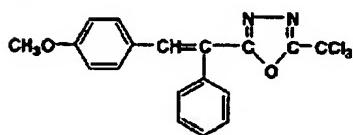


15

19



16



【0140】これらの感光性含ハロゲン化合物の使用量は、これらの感光性含ハロゲン化合物が吸収する光をあてたときに発生するハロゲンラジカル又は該ラジカルによって生成するハロゲン化水素酸がメロシアニン色素を脱色させる十分な量であることが必要である。一般的にはメロシアニン色素との組合せで種々の比について塗布を行いその適性量を決めるのであるが、概略メロシアニン色素1モル当たり感光性含ハロゲン化合物が0.1モル～100モル、好ましくは1モル～10モルが適当である。

【0141】本発明に好ましく用いられるメロシアニン色素は塩基性核と酸性核を有し、

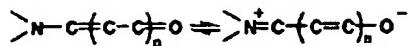
【0142】

[0140] As for amount used of these photosensitive halogen containing compound, when allowing to shine light which these photosensitive halogen containing compound absorb, hydrohalic acid which is formed with halogen radical or the said radical which occurs being a sufficient amount which merocyanine dye decoloration is done is necessary. Generally it applies with combination with merocyanine dye concerning various ratio and decides suitability quantity, but outline merocyanine dye per mole photosensitive halogen containing compound 0.1 mole to 100 mole and the preferably 1 mole to 10 mole is suitable.

[0141] As for merocyanine dye which is used for this invention desirably basic nucleus and the acidic nucleus possessing,

[0142]

【化19】



(n)は正の整数

【0143】で示される共鳴構造をとりうる色素であって、熱現像性感光層の感光波長域に吸収域を有する色素である。

【0144】本発明に用いるに好ましいメロシアニン色素は塩基性核としてチアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、テトラゾール核あるいはイミダゾール核を有し、酸性核としてチオヒダントイン核、ロダニン核、オキサソリジンジオン核、チアソリジオン核、バルビツール酸核、チアゾリンオン核、マロンニトリル核あるいはピラゾロン核を有するものである。これらのメロシアニン色素は公知であって、例えばMees and James著 "The Theory of the Photographic Process" 3rd Ed. (1967) PP218~227、又はF.M.Hamer著 "The Cyanine Dyes and Related Compounds" (1964)などの記載を参考にして適宜使用するメロシアニン色素を選択することができる。|

【0145】本発明においてメロシアニン色素の使用量は、クロスオーバー光遮断層の透過光学濃度が少なくとも0.1以上、特に0.3以上とするに充分な量であることが好ましい。

【0146】本発明に使用するに特に適したメロシアニン色素の具体例を以下に挙げる。

【0147】

[Chemical Formula 19]

[0143] So being a dye which can take resonance structure which is shown, it is a dye which possesses absorbing region in photosensitive wavelength limits of thermal developing characteristics photosensitive layer.

[0144] Uses for this invention desirable merocyanine dye as basic nucleus to possess thethiazoline nucleus, oxazoline nucleus, pyrrolidine nucleus, pyridine nucleus, oxazole nucleus, thiazole nucleus, the selenazole nucleus, tetrazole nucleus or imidazole nucleus, thiohydantoin nucleus, rhodanine nucleus, oxazolidine dion nucleus and the thi' jp9 dion nucleus, it is something which possesses barbituric acid nucleus, thiazoline on nucleus, the malonitrile nucleus or pyrazolone nucleus as acidic nucleus. These merocyanine dye being a public knowledge, can select merocyanine dye which you use appropriately for example Mees and James work "The Theory of the Photographic Process" 3rd Ed.(1967)PP218 to 227, with or F.M.Hamer work "The Cyanine dyes and Related compounds" (1964) or other statement as reference.

[0145] Regarding to this invention, as for amount used of merocyanine dye, transmission optical density of crossover light shielding layer does 0.1 or more and especially 0.3 or greater at least being asatisfactory amount is desirable.

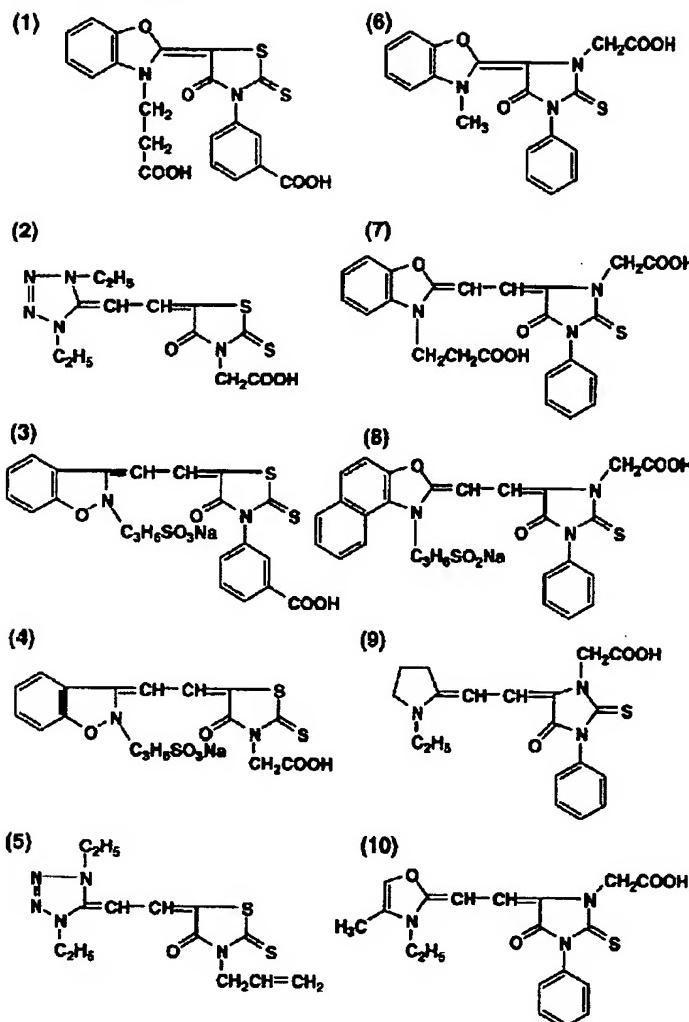
[0146] Uses for this invention embodiment of merocyanine dye which especially is suited is listed below.

[0147]

【化 20】

[Chemical Formula 20]

メロシアニン色素



【0 1 4 8】

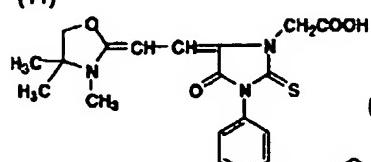
[0148]

【化21】

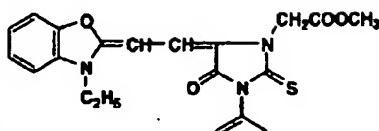
[Chemical Formula 21]

メロシアニン色素

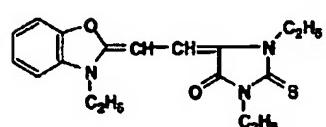
(11)



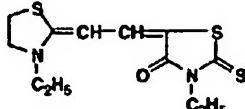
(15)



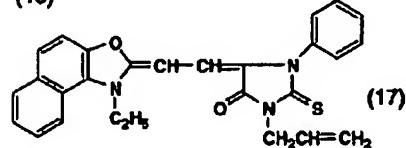
(12)



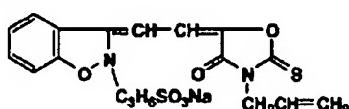
(16)



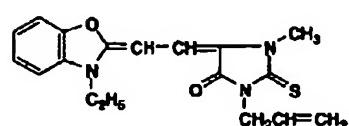
(13)



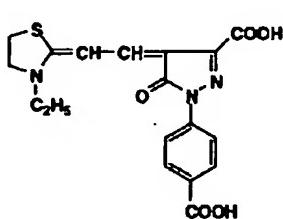
(17)



(14)



(18)



[0149]

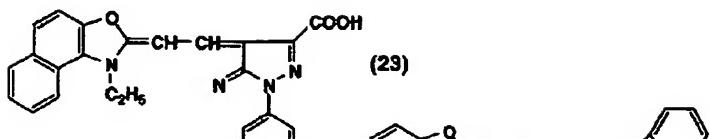
[0149]

【化22】

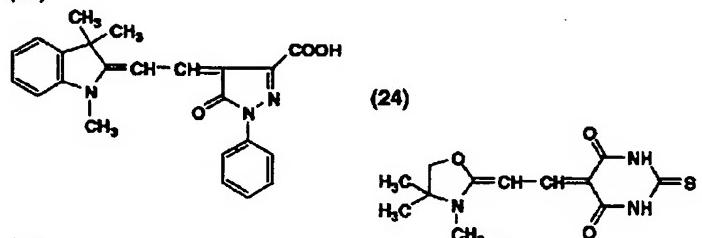
[Chemical Formula 22]

メロシアニン色素

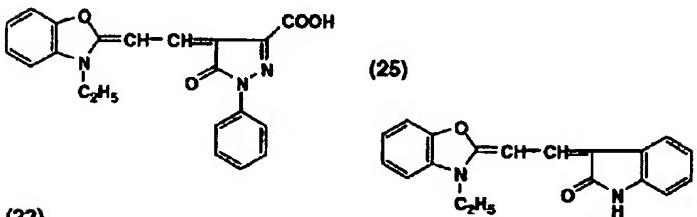
(19)



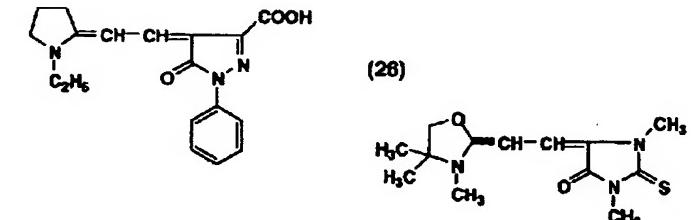
(20)



(21)



(22)



[0150]

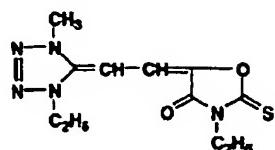
[0150]

【化23】

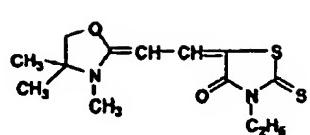
[Chemical Formula 23]

メロシアニン色素

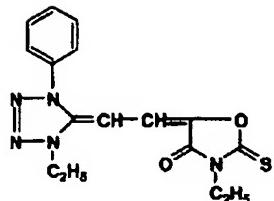
(27)



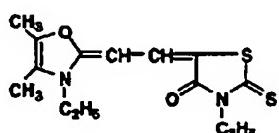
(31)



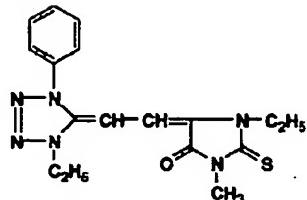
(28)



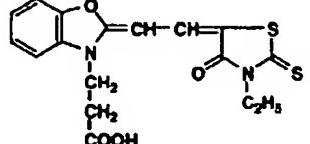
(32)



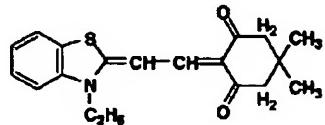
(29)



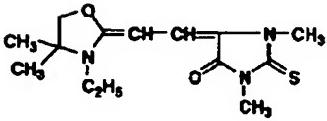
(33)



(30)



(34)



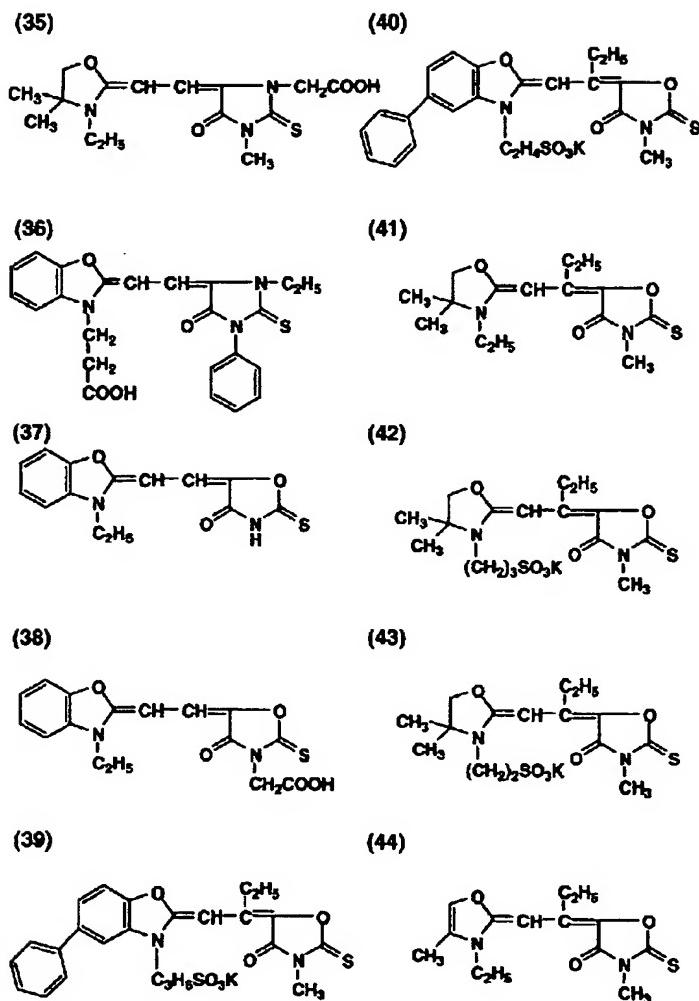
[0151]

[0151]

【化24】

[Chemical Formula 24]

メロシアニン色素



【0152】本発明において好ましく用いられる熱漂白性染料としては、加熱時にベンゾピナコールから形成されるケチル基によって同一の画像要素中に存在する還元性染料を還元し、それによって染料を容易に漂白される染料である。したがって、本発明に好ましく用いられる熱により漂白されるクロスオーバー光遮断層の構成はバインダー、100°C以上の温度に加熱する際にケチル基を生成するベンゾピナコールおよび還元性染料または還元性染料ブリカーサーからなる中性または酸性熱漂白性層を被覆した支持体から構成されている。溶液中において通常不安定であるベンゾピナコールを中性または酸性層中のバインダーに配合し、長期間安定状態にすることができる。本明細書に記載されたベンゾピナコール含有要素のいくつかはケチル基生成に若干高い温度もしくは

[0152] Regarding to this invention, exists in same image element it is formed when heating from benzo pinacol as thermal bleaching property dye which is used desirably, with jp8 jp11 basis it reduces reductivity dye which, dye easily it is dyed which bleaching is done with that. Therefore, constitution of crossover light shielding layer which bleaching is done when heating to temperature of binder and 100 °C or higher, is formed from the support which covered neutral or acidity thermal bleaching property layer which consists of benzo pinacol and reductivity dye or reductivity dye precursor which form jp8 jp11 basis by heat which is desirably used for this invention. It combines benzo pinacol which usually is an unstable in solution to the binder in neutral or acidity layer, can make long term stability state. Several of benzo pinacol content

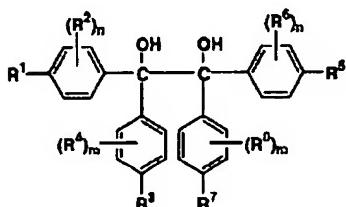
より長い時間を要するが、本発明の好ましい要素は120°C以上の温度で10秒以上の加熱が必要とされる。熱発生ケチル基は実質的に不可逆の反応で前述の染料と反応して所望程度の脱色永続性を与える。

[0153]多くの種類のベンゾピナコールが本発明に使用できる。有用なベンゾピナコールはケチル基を生成し、これは100°C以上の加熱における解離反応によるものと考えられる。|

[0154]好ましいベンゾピナコール類としては、

[0155]

[化25]



[0156]式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>5</sup>は独立に、フッ素、臭素および塩素のようなハロゲン原子；クロロメチルのようなハロゲン置換アルキルを含む炭素数1ないし10のアルキル；メトキシおよびエトキシのような炭素数1ないし10のアルコキシ；炭素数6ないし12のフェノキシ；および水酸基からなる群より選択され、R<sup>3</sup>およびR<sup>7</sup>は水素および上記R<sup>1</sup>およびR<sup>5</sup>について定義された全ての基から独立に選択され、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は独立に、フッ素、臭素および塩素、好ましくはフッ素であるハロゲン原子；およびトリフルオロメチルから選択され、かつ各フェニル基の両オルト基は両置換基がフッ素である場合のみ置換可能であり、nは独立に1ないし4の整数であり、mは独立に0ないし4の整数である。これらの置換ベンゾピナコールは一般に若干低い活性化温度しか要求されないが、同時に、画像要素内においては長期間安定性を保つ。|

[0157]異なるベンゾピナコールの組合わせも前記ベンゾピナコール染料層に有用である。

[0158]極めて好ましいベンゾピナコールは、処理の容易さおよび長寿命といった他の利点は保持しつつ、他のピナコールから作られるケチル基よりもより反応性に富むケチル基を作るものである。これらの好ましいベンゾピナコールは式|

element which is stated in this specification the somewhat high temperature or requires a longer time in jp8 jp11 basic formation, but element where this invention is desirable heating the 10 second or more is needed with temperature of 120 °C or higher. Calorification, jp8 jp11 basis reacting with aforementioned dyes substantially with reaction of irreversible, gives decoloration permanence of the desire extent.

[0153] You can use for this invention benzo pinacol of many types. useful benzo pinacol forms jp8 jp11 basis, as for this is thought thing due to the dissociation reaction in heating 100 °C or higher.

[0154] As desirable benzo pinacol,

[0155]

[Chemical Formula 25]

[0156] In Formula, R1 and R5 is in independence, like fluorine, bromine and chlorine halogen atom; Includes halogen substituted alkyl like chloromethyl alkyl of carbon number 1 or 10 which; Like methoxy and ethoxy alkoxy of carbon number 1 or 10; phenoxy of carbon number 6 or 12; And it is selected from group which consists of hydroxy group, the R3 and R7 from all groups which is defined concerning the hydrogen and above-mentioned R1 and R5 are selected by independence, the R3 and R4 and R7 and R8 in independence, are fluorine, bromine and the chlorine and preferably fluorine halogen atom; And it is selected from trifluoromethyl, at same time both ortho basis of each phenyl group when both substituent are fluorine only, is substitutable talent, then is integer of 1 to 4 in independence, m is the integer of 0 or 4 in independence. These substituted benzo pinacol are required generally only somewhat low activation temperature. Simultaneously, long term stability characteristic is maintained in inside the image element.

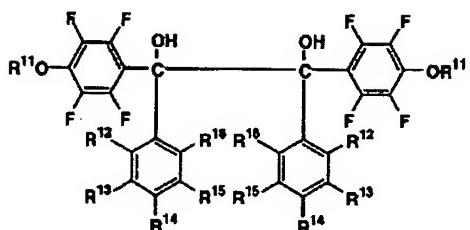
[0157] Also combination of benzo pinacol which differs is useful in the aforementioned benzo pinacol dye layer.

[0158] Quite as for desirable benzo pinacol, as for other benefit such as the ease and long life of treatment while keeping, from it is rich to the reactivity it is something which makes jp8 jp11 basis it is made from the other pinacol in comparison with jp8 jp11 basis. As for benzo pinacol where these are desirable

system

[0159]

【化26】



**[0160]** 式中、R<sup>11</sup>は水素；炭素数1ないし16のアルキル、例えば、メチル、エチルおよびプロピルのようなアルキル（シクロアルキルを含む）；またはメトキシフェニル、メチルフェニル等のような置換アリールを含有するアリールであり、R<sup>12</sup>およびR<sup>16</sup>は独立に水素；ハロゲン；およびトリフルオロメチルからなる群から選択され、R<sup>13</sup>およびR<sup>15</sup>は水素；ハロゲン；および置換アルキルを含む炭素数1～16のアルキル例えばメチル、エチルおよびプロピルのようなアルキルからなる群から選択され、またはR<sup>14</sup>といっしょになってテトラメチレン基を示す。

**[0161]** R<sup>14</sup>は水素；ハロゲン；シクロアルキルおよび置換アルキルを含有する炭素数1ないし16のアルキル、例えば、メチル、エチルおよびプロピルのようなアルキル；およびメトキシフェノキシまたはメチルフェノキシのような置換アルコキシおよび置換フェノキシを含むフェノキシおよび炭素数1ないし16のアルコキシからなる群から選択され、R<sup>12</sup>およびR<sup>16</sup>が結合するフェニル基の両オルト位が置換されている場合、置換基がフッ素であることを条件とする。

**[0162]** 画像形成層およびベンゾピナコール含有層用の有用なバインダーは極めて広範囲である。本発明の要素は水溶液で処理する必要がないから、有用なバインダーは水透過性である。必要はないが、しかしながら、使用されるベンゾピナコールおよび染料と相容性でなければならない。相容性とは、ピナコールまたは染料に悪影響を与えることなく、かつ画像要素の所期の画像形成特性に悪影響を与えるものでないことを意味する。バインダーの例としては、例えばアルキルエステルまたはカルボキシル化セルロースのようなセルロースエステル誘導体；ポリビニルチラールおよびポリビニルホルマールのようなポリアセタール；ポリビニルアルコール；ポリビニリデンハライドのような種々のビニルポリマー；ポリメチルメタアクリレートのようなα, β-エチレン性不飽和カルボン酸のポリマー等がある。選択されるバ

[0159]

[Chemical Formula 26]

[0160] In Formula, as for R<sup>11</sup> hydrogen ; alkyl of carbon number 1 or 16, like for example methyl and ethyl and propyl thealkyl ( cycloalkyl is included. ) ; Or to be a aryl which contains methoxyphenyl and methylphenyl or other substituted aryl, as for theR<sup>12</sup> and R<sup>16</sup> in independence hydrogen ; halogen ; and it is selected from group which consists of thetrifluoromethyl, R<sup>13</sup> and R<sup>15</sup> hydrogen ; halogen ; and are selectedfrom group which consists of alkyl like carbon number 1 to 16 alkyl for example methyl and the ethyl and propyl which include substituted alkyl or R<sup>14</sup> questi do and become the よ and show tetramethylene group.

[0161] As for R<sup>14</sup> hydrogen ; halogen ; alkyl of carbon number 1 or 16 which contains cycloalkyl and thesubstituted alkyl, like for example methyl and ethyl and propyl is alkyl ; And substitution alkoxy and include substitution phenoxy thephenoxy and it is selected from group where consist carbon number 1 or the16 like methoxy phenoxy or methyl phenoxy of alkoxy when both ortho position of thephenyl group which R<sup>12</sup> and R<sup>16</sup> connect are substituted, itdesignates that substituent is fluorine as condition.

[0162] Useful binder for image-forming layer and benzo pinacol containing layer is quite broad range. Because as for element of this invention it is not necessary to treatwith aqueous solution, useful binder is water permeability. There is not a necessity, but but, it must be a benzo pinacol and adye and a compatibility which are used. compatibility, fact that it is not something which at same timegives adverse effect to anticipated image formation characteristic of image element without giving adverse effect tothe pinacol or dye, is meant. As example of binder, there is a for example alkyl ester or cellulose ester derivative like carboxylation cellulose;a poly vinyl butyral and polyacetal like poly(vinyl formal); poly vinyl alcohol ; various vinyl polymer like the poly vinylidene halide; a polymer etc of , - ethylenic unsaturated carboxylic acid like poly methyl methacrylate. binder which is selected must be something which

インダーは使用される層の所期の特性に悪影響を与えることなく使用される処理温度に耐え得るものでなければならぬ。種々のバインダーの組合わせも有用である。好ましいバインダーはポリスルホンアミドバインダーである。

[0163] ベンゾピナコールは広範囲のバインダーと混合して、本発明の漂白性能を形成できるが、特に好ましいバインダーは1975年3月に発行されたResearch Disclosure No. 18107に記載されたポリスルホンアミドバインダーである。ポリスルホンアミドバインダーに配合されたベンゾピナコールは長期間の保存においても優れた安定性を示し、かつ優れた画像形成特性を示す。このポリスルホンアミドは主鎖中またはその側鎖中に $-SO_2-N<$ で表される部分を含有し、かつ200ないし750nmの分光範囲において約850nm以下に最大吸収波長を持つ特徴がある。

[0164] ポリマーの主鎖の一部としてまたは側鎖部分として $-SO_2-N<$ 基を有する種々のスルホンアミドポリマーは、バインダーの最大吸収の波長が200ないし750nmの分光範囲において約850nm未満であることを条件として、有用であることが判った。特に有用な群のポリマーとしては、トルエン-2,4-ジスルホンアミド単位含有ポリマーおよびN-(ビニルフェニル)スルホンアミド単位含有ポリマーがある。これらのバインダーはホモポリマー、コポリマーまたはポリスルホンアミドポリマーとの物理的混合物で良い。ポリマーが付加ポリマーであるにせよ、または縮合ポリマーであるにせよ、ポリマーの最小部分は $-SO_2-N<$ の繰返しスルホンアミド基であり、そのため硫黄は少なくとも約4重量%でなければならない。|

[0165] バインダーの温度は極めて広範囲に変えることができる。典型的には、ベンゾピナコールおよび染料を包含するいかなる反応性成分のバインダーに対する重量は約50%以上であってはならない。被覆物は50ないし99%のバインダーを含有することが好ましく、80ないし95%のバインダーを含有することが更に好ましい。

[0166] 還元の際に電磁線吸収特性の変化を防止することが知られており、かつ記載されたケチル基と反応し得るどのような染料も使用できる。クロスオーバー光遮断層としては、例えば熱漂白性層が画像形成組成物が感応する分光域で実質上均一な吸収を持つことが好ましい。クロスオーバー光遮断層は約90%以上の層が着色されたものから無色に変化するか、または実質上濃度なしにまで還元されなければならない。

it can withstand the treatment temperature which is used without giving adverse effect to anticipated characteristic of the layer which is used. Also combination of various binder is useful. Desirable binder is polysulfone amide binder.

[0163] Benzo pinacol mixing with binder of widespread, can form bleaching performance of the this invention, but especially desirable binder is polysulfone amide binder which is stated in research Disclosure No. 18107 which is issued in 1975 March. benzo pinacol which is combined in polysulfone amide binder at time of retaining the long period shows stability which is superior, shows image formation characteristic which at the same time is superior. There is a feature where this polysulfone amide contains portion which in the main chain or in side chain is displayed with  $-SO_2-N<$ , has maximum absorption wavelength in approximately 850 nm or less at same time in spectrum range of 200 or 750 nm.

[0164] As for various sulfonamide polymer which possesses  $-SO_2-N<$  basis as portion of main chain of polymer or as side chain portion, wavelength of maximum absorption of binder, it is understood that it is useful with fact that it is under approximately 850 nm in spectrum range of 200 or 750 nm as the condition. Especially there is a toluene-2,4-di sulfonamide unit content polymer and a N-(vinyl phenyl) sulfonamide unit content polymer as the polymer of useful group. These binder homopolymer, are good being copolymer or polysulfone amide polymer the physical mixture. polymer does is addition polymer does, or is condensation polymer, as for smallest part amount of polymer to be repetition sulfonamide group of the  $-SO_2-N<$ , because of that sulfur must be approximately 4 wt% at least.

[0165] To change into quite broad range it is possible concentration of binder. As for weight for binder of what reactivity component which includes benzo pinacol and dye it does not have to be approximately 50% or higher in typical. As for coated matter it is desirable to contain binder of 50 to 99%, furthermore it is desirable to contain binder of 80 to 95%.

[0166] It is known, at same time is stated that change of electromagnetic lineabsorption characteristic is prevented case of reduction, you can use every kind of dye which can react with jp8 jp11 basis. As crossover light shielding layer, for example thermal bleaching property layer it is desirable to have the uniform absorption with respect to substance in spectrum limits to which image formation composition responds. crossover light shielding layer from those where layer of approximately 90% or higher colors must change in colorless, or must be reduced to density none with respect to substance.

【0167】還元時に漂白されまたは変色する多種の染料が知られている。このタイプの染料は、公知のハロゲン化銀写真感光材料に長い間使用されてきた。例えば、シアニン染料、ジフェニルメチレン染料、ホルマザン染料、アミノトリアリールメチレンおよびチオシアニン染料がある。染料は、加熱時にベンゾピナコールから形成されるケチル基と反応して十分に還元されることが必要である。

【0168】本発明においてはいくつかの群の還元性染料および還元性染料プリカーサーが有用であるが、好ましい種類の還元性染料はアゾ染料である。何故ならば、それらは前記ケチル基に対して極めて反応性でありかつ反応は不可逆であるからである。1つまたは複数のアゾ基を有し、かつ式  $A - N = N - A$  および  $A - N = N - A - N = N - A - N = N - A$  (式中、  $A$  はアゾ染料の技術分野において周知のどのような置換基をも含有することができる芳香族基を表す) で表される、どのようなアゾ染料も有用である。これら置換基としては、アルキル；アリール；シアノ；ハロゲン；トリフルオロメチルのようなハロゲン置換アルキルおよびハロゲン置換アリール；エチルスルホニルおよびメチルスルホニルのようなアルキルまたはアリールスルホニル；メトキシおよびエトキシのようなアルコキシ；ニトロン；ニトロ；ジエチルアミノおよびジメチルアミンのような置換アミノ等がある。この種類に属する染料としては、アミノ、ピラゾロン、ヒドロキシ、アルコキシおよびその他の置換基を有するようなモノアゾおよびジアゾ染料のようなアゾ染料およびスチルベンおよびトリフェニルメタン結合を有するジアゾ染料がある。

【0169】本発明の要素のベンゾピナコール染料層は中性または酸性でなければならない。中性層または所望程度の酸性を与えるためには、酸、典型的には有機酸、無機酸またはルイス酸を被覆前に被覆用組成物に添加することができる。有用な酸としてはスルホン酸、酢酸、塩酸、塩化アルミニウム等がある。いくつかの具体例において、バインダー自体が層に必要な酸性を与えるからこのような酸を使用しなくとも良い。

【0170】本発明のベンゾピナコール染料を形成する種々の成分の種類および比率は用途により極めて広範囲に変わることができる。クロスオーバー光遮断層については、染料は約0.3ないし0.8の光学的濃度を与えるのに十分な量で存在し、かつベンゾピナコールが少なくとも化学量論量以上で存在することが好ましい。例えば、アゾ染料を用いる場合、化学量論量は1モルのアゾ染料に対してベンゾピナコール2モルである。典型的には、過剰のベンゾピナコールにより、実施においてアゾ染料の完全な還元が確実になる。アゾ染料に対するベンゾピナコールの比率の上限は経済的な観点から決定され、80:1とすることができる。好ましい比率は約1:

[0167] When reducing bleaching it is done and or many dye which changes color is known. dye of this type was used period for silver halide photographic photosensitive material of public knowledge it is long. There is a for example cyanine dye , a biphenyl methine dye , a formazan dye , a amino triaryl methine and a thio cyanine dye. As for dye, it is formed when heating from benzo pinacol reactingwith jp8 jp11 basis, it is necessary to be reduced to fully.

[0168] Regarding to this invention, several reductivity dye and reductivity dye precursor of group are useful, but reductivity dye of desirable types is azo dye. If why is, those to be quite reactivity description above vis-a-vis jp8 jp11 basis, at same time because reaction is irreversible. It possesses azo group of one or a plurality, at same time is displayed with type  $Ar - N = N - Ar$  and  $Ar - N = N - Ar - N = N - Ar - N = N - Ar$  (In Formula, Ar displays aromatic group which can contain the widely known every kind of substituent in technological field of azo dye.), every kind of azo dye is useful. As these substituent, alkyl ; aryl ; cyano ; halogen ; halogen substituted alkyland halogen substituted aryl like trifluoromethyl; alkyl or aryl sulfonyl like ethyl sulfonyl and methyl sulfonyl; the alkoxy like methoxy and ethoxy; nitrone ; nitro ; there is a diethyl amino and a substituted amino etc like dimethyl amine. There is a diazo dye which possesses azo dye and stilbene and triphenylmethane connection like mono azo and kind of diazo dye which possess the amino , pyrazolone , hydroxy , alkoxy and other substituent as the dye which belongs to this types.

[0169] Benzo pinacol dye layer of element of this invention must be neutral or acidity. In order to give neutral layer or acidity of desire extent, in the acid and typical organic acid, inorganic acid or Lewis acid can be added to the coating composition before covering. There is a sulfonic acid , a acetic acid , a hydrochloric acid and a aluminum chloride etc as useful acid. In several embodiment, because acidity where binder itself is necessary for layer is given not using this kind of acid, it is good.

[0170] To change to quite broad range depending upon application it is possible the types and ratio of various component which forms benzo pinacol dye of this invention. Concerning crossover light shielding layer, dye although approximately 0.3 or the optical concentration of 0.8 is given, exists with sufficient amount, at same time the benzo pinacol is chemically stoichiometric amount or greater at least and it is desirable to exist. When for example azo dye is used, chemically stoichiometric amount is benzo pinacol 2 mole vis-a-vis azo dye of the 1 mole. In typical, complete reduction of azo dye becomes secure with the benzo pinacol of excess, at time of executing. upper limit of ratio of benzo pinacol for

1ないし4：1であり、完全な還元を行うための最適比率は約2.4：1である。

【0171】本発明の要素の熱漂白性層およびその他の層は、ドクターブレード被覆、ホッパー被覆、浸漬、噴霧等のような写真の技術分野において公知の種々の方法のいずれを用いても塗布を行うことができる。

【0172】本発明において有用な染料は画像要素中の好ましくない場所に動き出すことを防止するために媒染することができる。写真の分野において公知の広範囲の媒染剤のいずれも使用できる。|

【0173】本発明において、X線画像形成用ユニットとは、本発明の感光材料を、X線照射により像様露光するために、感光層を有する面と蛍光増感紙を密着させてなるものを使う。

【0174】医療用X線ラジオグラフィーに本発明のハロゲン化銀写真感光材料を適用する場合には、例えば透過性放射線曝射によって近紫外光ないし可視光を発生する蛍光体を主成分とする蛍光増感紙が用いられる。これを本発明の乳剤を両面に塗布してなる感光材料両面に密着し露光する。ここでいう、透過性放射線とは、高エネルギーの電磁波であってX線及びγ線を意味する。

【0175】まず、本発明に係る蛍光増感紙について述べる。通常、放射線増感紙は支持体の表面に蛍光体層を備えた構成からなる。その蛍光体層はX線を吸収して可視光を発する。感光材料にとっては蛍光増感紙が高感度の可視光に変換されることにより、X線撮影系の感度を大幅に向上でき、かつ放射線照射量を低減させることができるものである。蛍光増感紙は例えば、次に述べるような方法により製造できる。

【0176】支持体としては、従来のX線写真法に於ける増感紙（又はX線増感紙）の支持体として用いられている各種の材料から適宜選ぶことができる。そのような材料の例としては、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタート等のプラスチックフィルム、アルミニウム箔などの金属シート、通常の紙、バライタ紙、レジンコート紙等を挙げることができる。支持体としてプラスチックフィルムが用いられる場合に、該フィルムには

azo dye is decided from the economic viewpoint, can make 80:1. Desirable ratio is approximately 1:1 to 4:1, optimum ratio ratio in order to reduce complete is approximately 2.4:1.

[0171] As for thermal bleaching property layer and other layers of element of this invention, it is possible in technological field of doctor blade coating, hopper coating, dipping and geyser duty or other photograph to apply of which of various methods of public knowledge making use.

[0172] Regarding to this invention, useful dye mordant is possible in order to prevent fact that it starts moving to site where inside of image element is not desirable. In each case of mordant dye of widespread of public knowledge you can use in the field of photograph.

[0173] Regarding to this invention, unit for X-ray image formation, with X-ray lighting the image exposure to do photosensitive material of this invention, in order, sticking surface and fluorescence sensitized paper which possess photosensitive layer, thing which becomes it means.

[0174] When silver halide photographic photosensitive material of this invention is applied to medical X-ray radiography, it can use the fluorescence sensitized paper which designates phosphor which generates near ultraviolet or visible light due to the for example transmitted radiation exposure as main component. This applying emulsion of this invention to both surfaces, it sticks to the photosensitive material both surfaces which becomes and exposes. You say here, transmission radiation, being a electromagnetic wave of high energy, it means the X-ray and γ-ray.

[0175] First, you express concerning fluorescence sensitized paper which relates to this invention. usually, radiation sensitized paper consists of constitution which provides phosphor layer for surface of support. phosphor layer absorbing X-ray, gives out visible light. sensitivity of X-ray photographing type greatly be able to improve due to fact that fluorescence sensitized paper is converted to visible light of high sensitivity for the photosensitive material, it is something which at same time can decrease the radiation dose. It can produce fluorescence sensitized paper, with kind of method which for example next is expressed.

[0176] As support, it is possible as needed to choose from various material which are used as support of sensitized paper (or X-ray sensitized paper) in conventional X-ray photographic method. As example of that kind of material, cellulose acetate, polyethylene terephthalate or other plastic film, aluminum foil or other metal sheet, the conventional paper, baryta paper and resin coated paper etc can be listed. When it can use plastic film as support, titanium dioxide or other light-

二酸化チタンなどの光反射性物質が練り込まれていてもよく、或いはカーボンブラックなどの光吸収性物質が練り込まれていてもよい。

【0177】なお、X線増感紙の支持体の蛍光体層が設けられている側の表面には、接着性付与層、光反射層、光吸収層等が設けられていてもよく、また特開昭58-182599号公報に記載されているように、微細な凹凸が均質に形成されていてもよい（この凹凸は、支持体の蛍光体層側の表面に接着性付与層、光反射層、光吸収層等が設けられている場合には、その表面に形成される）。

【0178】次にX線増感紙の支持体の上には、蛍光体層が形成される。この蛍光体層は、蛍光体粒子を分散状態で含有するゼラチンなどの結合剤から構成され得る層である。

【0179】本発明の実施に際して用いる蛍光体は、X線等の放射線で励起したときに約350～500nmの青色領域に発光を示す蛍光体が好ましい。そのような青色発光の蛍光体の例としては、特開昭55-28095号、特開平4-300993号、同4-300994号等に記載されているものが挙げられる。

【0180】更に、本発明では、イットリウムタンタライト系蛍光体及び／又はバリウムハライド系蛍光体を主成分とする蛍光増感紙が好ましく用いられる。これらの蛍光体は単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。本発明において増感紙に含まれる蛍光体の割合としては、上記の蛍光体が少なくとも50%以上、更に好ましくは80%以上、最も好ましくは100%含有されていることが増感紙の発光効率、感光材料と組み合わせたときの粒状性、鮮鋭性の点で好ましい。

【0181】本発明に於ける増感紙の製造方法は、特開平5-273706号、同7-209496号などに記載されている公知の手段で製造することができる。例えば、次のようにして製造することができる。

【0182】即ち、蛍光体粒子とゼラチンなどの結合剤とを適当な溶剤（例えば、低級アルコール、塩素原子含有炭化水素、ケトン、エステル、エーテル）に加え、これを充分に混合して、結合剤溶液中に蛍光体が均一に分散した塗布液を調製する。

【0183】結合剤の例としては、ゼラチンなどの蛋白

reflecting substance to said film may be kneaded, or carbon black or other light absorption property substance may be kneaded.

[0177] Furthermore, as adhesion-providing layer, light reflecting layer and light-absorbing layer etc to surface the side where phosphor layer of support of X-ray sensitized paper is provided, may be provided, in addition in Japan Unexamined Patent Publication Showa 58 - 182599 disclosure stated, (This relief, when adhesion-providing layer, light reflecting layer and light-absorbing layer etc are provided in surface of phosphor layer side of support, is formed to surface. ) minute relief maybe formed by uniform.

[0178] phosphor layer is formed on support of X-ray sensitized paper, next. This phosphor layer phosphor particle is layer which can be constituted from the gelatin or other binder which it contains supports with dispersed state.

[0179] As for phosphor which is used at time of execution of this invention, when excitation doing with X-ray or other radiation, phosphor which shows the light emission in blue region of approximately 350 to 500 nm is desirable. As example of phosphor of that kind of blue light emission, you can list those which are stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 55 - 28095 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 300993 number and same 4 - 300994 number etc.

[0180] Furthermore, with this invention, it can use fluorescence sensitized paper which designates the yttrium Tang drip I jp7 phosphor and/or barium halide phosphor as main component desirably. It is possible to use these phosphor with alone, 2 kinds or more mixing, touse it is possible. Regarding to this invention, when above-mentioned phosphor 50 % or higher, furthermore preferably 80 % or higher and most preferably 100 % being contained at least as ratio of phosphor which is included in sensitized paper, light emission efficiency of sensitized paper, combining with photosensitive material, it is desirable in point of granularity and sharpness.

[0181] It can produce manufacturing method of sensitized paper in this invention, with means of the public knowledge which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 273706 number and same 7 - 209496 number etc. It can produce for example following way.

[0182] Namely, mixing this to satisfactory phosphor particle and gelatin or other binder in addition to suitable solvent (for example lower alcohol, chlorine atom-containing hydrocarbon, ketone, ester and ether), it manufactures coating solution which phosphor disperses to uniform in binder solution.

[0183] As example of binder, binder which is represented by gel

質、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリアルキル（メタ）アクリレート、線状ポリエステル等のような合成高分子物質などにより代表される結合剤を挙げることができる。

【0184】塗布液における結合剤と蛍光体の混合比は、通常は（1：8）～（1：40）（重量比）の範囲とするのが好ましい。この塗布液を支持体の表面に均一に塗布することにより塗布液の塗膜を形成した後、この塗膜を乾燥して支持体上への蛍光体層の形成を完了する。蛍光体層の層厚は一般に50～500μmである。

【0185】更に、蛍光体層の支持体に接する側とは反対側の表面に、蛍光体層を物理的及び化学的に保護するための透明な保護層が設けられていてもよい。透明保護層に用いられる材料の例としては、酢酸セルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン等を挙げることができる。透明保護層の膜厚は、通常約3～20μmである。

#### 【0186】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

#### 【0187】実施例1

（支持体1の作製）濃度0.170（コニカ（株）製デンシトメータPDA-65）に青色着色した、厚み175μmのPETフィルムの両面に8W/m<sup>2</sup>・分のコロナ放電処理を施し、支持体1を作製した。

【0188】（支持体2の作製）支持体1と同様に、濃度0.170に青色着色した、厚み175μmのPENフィルムの両側に8W/m<sup>2</sup>・分のコロナ放電処理を施し、支持体2を作製した。

【0189】（感光性ハロゲン化銀乳剤aの調製）水900ml中に平均分子量10万のオセインゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと（98/2）のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶液及び塩化イリジウムを銀1モル当たり1×10<sup>-4</sup>モルを、pAg7.7に保ちながらコントロールドダブルジェット法で10分間かけて添加した。その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン0.3gを添加しNaOHでpHを5に調整して平均粒子サイズ0.06μm、粒子サ

atin or other protein, the polyvinyl acetate, nitrocellulose, polyurethane, poly vinyl alcohol, poly alkyl (meth)acrylate and linear polyester or other synthetic polymeric substance etc can be listed.

[0184] As for proportion of binder and phosphor in coating solution, it is desirable usually to make range of (1:8) to (1:40)(weight ratio). After forming coating of coating solution this coating solution by applying to the uniform in surface of support, drying this coating, it completes the formation of phosphor layer to on support. layer thickness of phosphor layer is 50 to 500 m generally.

[0185] Furthermore, side which touches to support of phosphor layer the transparent protective layer in order to protect in physical and chemical to surface of the opposing side, had could have been provided phosphor layer. cellulose acetate, polymethylmethacrylate, polyethylene terephthalate and polyethylene etc can be listed as example of material which is used for transparent protective layer. membrane thickness of transparent protective layer is usually approximately 3 to 20 m.

#### [0186]

[Working Example(s)] Below, listing Working Example, you explain this invention in detail, but the embodiment of this invention is not limited in this.

#### [0187] Working Example 1

(Production of support 1) Blue it colored to concentration 0.170 (Konica Corp. (DB 69-055-2815) make densitometer PDA-65), corona treatment of 8 W/m<sup>2</sup> \* amount was administered to both sides of PET film of thickness 175 m, support 1 was produced.

[0188] (Production of support 2) In same way as support 1, blue it colored to density 0.170, the corona treatment of 8 W/m<sup>2</sup> \* amount was administered to both sides of PEN film of the thickness 175 m, support 2 was produced.

[0189] (Manufacturing photosensitive silver halide emulsion a) Melting ossein gelatin 7.5g and potassium bromide 10 mg of average molecular weight 10,000 in water 900 ml, after adjusting temperature 35 °C and pH to 3.0, while maintaining the per mole of silver 1 × 10<sup>-4</sup> mole, at pAg 7.7, 10 min applying potassium bromide of mole ratio of the aqueous solution 370 ml and (98/2) which include silver nitrate 74g and aqueous solution and iridium chloride which include potassium iodide with controlled double jet method, it added. after that 4-hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetrazaindene 0.3g was added and the pH was adjusted 5 with

イズの変動係数 1.2 %、[100]面比率 87 %の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール 0.1 g を加え、pH 5.9、pAg 7.5 に調整して、感光性ハロゲン化銀乳剤を得た。上記感光性ハロゲン化銀乳剤を 55 °C で溶解し、チオ硫酸ナトリウムを 1.0 × 10<sup>-4</sup> mol/mol Ag 添加して 10 分攪拌後、続いてセレン化合物トリフェニルホスフィンセレニドを 1.0 × 10<sup>-5</sup> mol/mol Ag 添加して 20 °C に急冷して化学増感を終了し、感光性ハロゲン化銀乳剤 a を調製した。

[0190] (粉末有機銀塩 A の調製) 4720 ml の純水にベヘン酸 111.4 g、アラキジン酸 83.8 g、ステアリン酸 54.9 g を 80 °C で溶解した。次に高速で攪拌しながら 1.5 M の水酸化ナトリウム水溶液 540.2 ml を添加し濃硝酸 6.9 ml を加えた後、55 °C に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。

[0191] 上記の有機酸ナトリウム溶液の温度を 55 °C に保ったまま、上記感光性ハロゲン化銀乳剤 a (銀 0.038 モルを含む) と純水 450 ml を添加し 5 分間攪拌した。次に 1 M の硝酸銀溶液 760.6 ml を 2 分間かけて添加し、さらに 20 分攪拌し、濾過により水溶性塩類を除去した。その後、滤液の電導度が 2 μS/cm になるまで脱イオン水による水洗、濾過を繰り返し、遠心脱水を実施した後、37 °C にて重量減がなくなるまで温風乾燥を行い、粉末有機銀塩 A を得た。

[0192] (感光性乳剤分散液の調製) ポリビニルブチラール粉末 (Monsanto 社 Butvar B-79) 14.57 g をメチルエチルケトン 1457 g に溶解し、ディゾルバー型ホモジナイザにて攪拌しながら粉末有機銀塩 A 500 g を徐々に添加して十分に混合した。その後 1 mm Zr ビーズ (東レ製) を 80% 充填したメディア型分散機 (Gettzmamn 社製) にて周速 13 m、ミル内滞留時間 0.5 分間にて分散を行ない感光性乳剤分散液を調製した。

[0193] <増感色素液の調製> 下記分光増感色素 (A) 及び (B) を 4:6 の比率でメタノールに溶解した。このとき増感色素 (A) の濃度が 0.2 % になるように調製した。

[0194] 増感色素 (A) : 5, 5' - ジークロロ - 9 - エチル - 3, 3' - ジー (3 - スルホプロピル) オキサカルボシアニーナトリウム塩無水物

NaOH and variance 12 % of average particle size 0.06 m and particle size, cubic silver iodobromide particle of [100] surface ratio 87 % was acquired. coagulation and settling doing making use of gelatin flocculant, adjusting pH 5.9 and the pAg 7.5 in this emulsion including phenoxy ethanol 0.1 g after desalting, it acquired the photosensitive silver halide emulsion. Melting above-mentioned photosensitive silver halide emulsion with 55 °C, 1.0 X 10<sup>-4</sup> mol/mol Ag adding the sodium thiosulfate and after 10 min agitating, continuously 1.0 X 10<sup>-5</sup> mol/mol Ag adding the selenium compound triphenylphosphine selenide quench doing in 20 °C, it ended chemical sensitization, manufactured the photosensitive silver halide emulsion a.

[0190] (Manufacturing powder organic silver salt A) Behenic (docosanoic) acid 111.4g, arachidic acid 83.8g and stearic acid 54.9g were melted in pure water of the 4720 ml with 80 °C. While agitating next with high speed, it added sodium hydroxide water solution 540.2 ml of 1.5M and after adding concentrated nitric acid 6.9 ml, cooling in 55 °C, it acquired the organic acid sodium solution.

[0191] While temperature of above-mentioned organic acid sodium solution was maintained at the 55 °C, above-mentioned photosensitive silver halide emulsion a (silver 0.038 mole is included.) with it added pure water 450 ml and the 5 min agitated. 2 min applying silver nitrate solution 760.6 ml of 1M next, it added, furthermore the 20 min agitated, it removed water soluble salt with filtration. Until after that, electrical conductivity of filtrate becomes 2 S/cm, the water wash and filtration with deionized water are repeated, after executing centrifugal dewatering, until weight loss is gone with 37 °C, hot air drying was done, powder organic silver salt A was acquired.

[0192] (Manufacturing photosensitive emulsion dispersion) While melting poly vinyl butyral powder (Monsanto corporation Butvar B-79) 14.57g in methylethylketone 1457g, agitating with the dissolver type homogenizer adding powder organic silver salt A 500g gradually, it mixed to fully. after that 1 mm Zr beads (Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422) make) 80% with media type dispersing machine (Gettzmamn supplied) which is filled it dispersed with residence time 0.5 min inside perimeter speed 13m and the mill and manufactured photosensitive emulsion dispersion.

[0193] <Manufacturing sensitizing dye liquid> Below-mentioned spectral sensitization dye (A) and (B) was melted in methanol with ratio of the 4:6. In order this time for concentration of sensitizing dye (A) to become 0.2 %, it manufactured.

[0194] Sensitizing dye (A): 5,5'-di - chloro - 9 - ethyl - 3, 3'-di - (3 - sulfo propyl) oxa carbocyanine - sodium salt anhydride

増感色素（B）：5, 5' -ジエチルカルボニル -1, 1' -ジエチル -3, 3' -ジエチル (4-スルホブチル) ベンゾイミダゾロカルボシアニンナトリウム塩無水物

〈安定剤液の調製〉安定剤1を1.0g、酢酸カリウムを0.5g、メタノール8.5gに溶解し安定剤液を調製した。

【0195】〈カブリ防止剤液の調製〉カブリ防止剤2を5.81g、MEKに溶解し、100mlに仕上げ、カブリ防止剤液とした。

【0196】（感光層塗布液の調製）前記感光性乳剤分散液（50g）およびMEK 15.11gを攪拌しながら21°Cに保温し、カブリ防止剤1（10%メタノール溶液）390μlを加え、1時間攪拌した。さらに臭化カルシウム（10%メタノール溶液）889μlを添加して30分攪拌した。次に、上記増感色素液を1.416ml、安定剤液を667μlを添加して1時間攪拌した後に温度を13°Cまで降温してさらに30分攪拌した。

【0197】13°Cに保温したまま、ポリビニルブチラール（Monsanto社 Butvar B-79）13.31gを添加して30分攪拌してから、さらに攪拌を続けながら以下の添加物を15分間隔で添加した。

#### 【0198】

現像剤：  
150mg

フタラジンまたは一般式（1）の化合物：（添加量は表1に記載）

テトラクロロフタル酸：  
102mg

4-メチルフタル酸：  
137mg

上記を添加し15分攪拌した後、

カブリ防止剤液：  
5.47ml

Desmodur N3300（モーベイ社、脂肪族イソシアネート）

10%MEK溶液：  
1.60ml

Sensitizing dye (B): 5,5'-di-(butoxy carbonyl)-1,1'-diethyl-3,3'-di-(4-sulfobutyl)benzo imidazolo carbocyanine-sodium salt anhydride

[Manufacturing stabilizer liquid] Stabilizer 1 1.0g and potassium acetate were melted in 0.5g and the methanol 8.5g and stabilizer liquid was manufactured.

[0195] [Manufacturing antifoggant liquid] It melted antifoggant 2 in 5.81g and MEK, finished in 100 ml, made antifoggant liquid.

[0196] (Manufacturing photosensitive layer coating solution) While agitating aforementioned photosensitive emulsion dispersion (50g) and MEK 15.11g, temperature-holding it did in 21 °C, 1 hour it agitated including antifoggant 1(10% methanol solution)390 l. Furthermore adding calcium bromide (10% methanol solution)889 l, 30 min it agitated. Next, above-mentioned sensitizing dye liquid adding 667 l, 1 hour afteragitating, cooling doing temperature to 13 °C, furthermore the 30 min it agitated 1.416 ml and stabilizer liquid.

[0197] While temperature-holding it is done, adding polyvinyl butyral (Monsanto corporation Butvar B - 79) 13.31 g in 13 °C, after 30 min agitating, while furthermore continuing agitation, the 15 min every other with it added additive below.

#### 【0198】

Developer : 150 mg

Compound : of phthalazine or General Formula (1) (As for addition quantity in Table 1 statement)

Tetrachlorophthalic acid : 102 mg

4-methyl phthalic acid : 137 mg

After added description above and 15 min agitating,

Antifoggant liquid : 5.47 ml

DesmodurN3300 (Möbel corporation, aliphatic isocyanate)

10% MEK solution : 1.60 ml

を順次添加し攪拌することにより感光層塗布液を得た。

Sequentially it added and it acquired photosensitive layer coating solution by agitating.

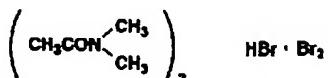
[0199]

[0199]

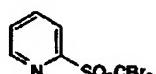
【化27】

### [Chemical Formula 27]

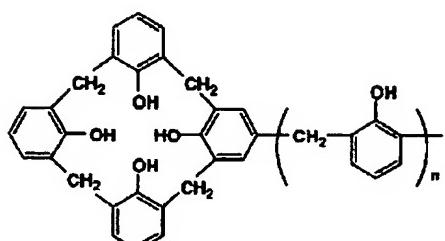
カブリ防止剤1



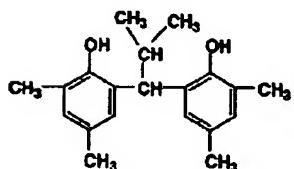
### カブリ防止剤2



宋宋刻1



現像列



【0200】支持体上に以下の各層を順次形成し、感光材料を作製した。尚、乾燥は各々 75°C、5 分間で行った。

【0201】<感光層>現像剤を除く以外は感光層と同様の方法で感光層を調製した。

【0202】(保護層塗布液の調製)

〈表面保護層〉以下の組成の液を感光層の上に塗布した

[0200] Each layer below sequential was formed on support, photosensitive material was produced. Furthermore it dried with each 75 °C, 5 min.

[0201] <Photosensitive layer> Other than excluding developer, photosensitive layer was manufactured with the method which is similar to photosensitive layer.

[0202] (Manufacturing protective layer coating solution)

<Surface-protecting layer> Liquid of composition below was app.

## 【0203】

メチルエチルケトン  
1.7 ml/m<sup>2</sup>  
酢酸セルロース  
2.3 g/m<sup>2</sup>  
マット剤：単分散度10%平均粒子サイズ4 μm単分散シリカ

7.0 mg/m<sup>2</sup>  
現像剤：  
0.1 g/m<sup>2</sup>  
<表面保護層>現像剤を除く以外は表面保護層と同様の方法で表面保護層を調製した。

【0204】（両面感光性塗布試料の作製）前記支持体の一方の側に前記感光層塗布液と表面保護層を塗布銀量1.5 g/m<sup>2</sup>になる様に塗布した後に、支持体の裏面に同一の層構成で塗布し、表1に記載の塗布試料1～8を作製した。

## 【0205】（蛍光増感紙1の製造）

蛍光増感紙1：<イットリウムタンタレイ特種系蛍光増感紙>

YTaO<sub>4</sub>の粒子と線状ポリエステル樹脂（バイロン#500：東洋紡〔株〕製）との混合物にメチルエチルケトンを添加し、更に硝化度11.5%のニトロセルロースを添加して蛍光体粒子を分散状態で含有する分散液を調製した。

【0206】次にこの分散液に焼酸トリクレジル、n-ブタノール、そしてメチルエチルケトンを添加した。その後、プロペラミキサーを用いて充分に攪拌混合して、蛍光体粒子が均一に分散し、結合剤と蛍光体との混合比が1:20（重量比）、かつ粘度が25～35PS（25°C）である塗布液を調製した。

【0207】次にガラス板上に水平において白色顔料練り込みポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体厚み：250 μm）の上に、塗布液をドクターブレードを用いて均一に塗布した。塗布後に、塗膜が形成された支持体を乾燥器内にいれ、この乾燥器の内部の温度を25°C～100°Cに徐々に上昇させて、塗膜の乾燥を行った。このようにして、支持体上に層厚が約180 μmの蛍

光増感紙を得た。

## [0203]

Methylethylketone	1.7 ml/m <sup>2</sup>
Cellulose acetate	2.3 g/m <sup>2</sup>

Matting agent : Degree of monodisperse 10 % average particle size 4 μm monodisperse silica

70 mg/m<sup>2</sup>

Developer :	0.1 g/m <sup>2</sup>
-------------	----------------------

<Surface-protecting layer> Other than excluding developer, surface-protecting layer was manufactured with the method which is similar to surface-protecting layer.

[0204] (Production of both surfaces photosensitive application sample) Aforementioned photosensitive layer coating solution and after in order to become coated silver amount 1.5 g/m<sup>2</sup>, applying surface-protecting layer, it applied to one side of aforementioned support with same layer configuration, to back surface of support it produced the application sample 1 to 8 which is stated in Table 1 .

## [0205] (Production of fluorescence sensitized paper 1)

Fluorescence sensitized paper 1: <yttrium Tang drip I jp7 fluorescence sensitized paper>

Particle and linear polyester resin of YTaO<sub>4</sub> ( Vylon #500: To yobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) ( strain ) make) with methylethylketone was added to the blend, furthermore nitrocellulose of degree of nitrification 11.5 % was added and dispersion which contains phosphor particle with dispersed state was manufactured.

[0206] Tricresyl phosphate, n - butanol, and methylethyl ketone were added next in this dispersion. Agitating mixing to satisfactory after that, making use of the propeller mixer, phosphor particle dispersed to uniform, proportion of binder and the phosphor 1:20(weight ratio), manufactured coating solution where at same time the viscosity is 25 to 35PS(25 °C).

[0207] On white pigment kneading polyethylene terephthalate film (support thickness: 250 μm) which is placed in horizontal next on the glass sheet, coating solution was applied to uniform making use of doctor blade. You inserted support where coating was formed after applying, into the dryer, temperature of inside of this dryer rose gradually in the 25 °C to 100 °C, dried coating. This way, layer thickness formed

光体層を形成した。|

【0208】次いでこの蛍光体層の上にポリエチレンテレフタレートの透明フィルム（厚み：12 μm、ポリエスチル系接着剤が付与されているもの）を接着剤層側を下に向けて置き、接着することにより、透明保護膜を形成し、支持体、蛍光体層及び透明保護膜から構成された放射線蛍光増感紙1を製造した。

【0209】<センシトメトリーの評価> 3. 5 cm × 30 cmに裁断した前記塗布試料1～8を、蛍光増感紙1で両側から蛍光面が塗布試料と密着するように挟み、ペネトロメータB型（コニカメディカル（株）製）を介して、X線照射を行った。

【0210】その後、ヒートドラムと金属製バックロールを有する自動現像機を用いて120°Cで15秒間熱現像処理した。更に試料No. 4及び5については、1 kWの高圧水銀灯ランプで10 cmの距離で12秒間曝露することで着色部分を脱色した。その際、露光及び現像は23°C、50%RHに調湿した部屋で行った。得られた画像の評価を濃度計により行った。測定の結果は、感度（未露光部分よりも1.0高い濃度を与える露光量の比の逆数）およびカブリで評価し、塗布試料1の感度を100とする相対値で表2に示した。

【0211】<生保存性の評価> 3. 5 cm × 30 cmに裁断した前記塗布試料1～8を各2枚ずつ裁断し、1枚は25°C、55%で3日間、もう1枚は55°C、55%で3日間保存した後、露光せずにセンシトメトリーの評価と同様の方法で現像処理を行った。以下の計算式で得られた△Dminを表2に示す。

【0212】 $\Delta D_{min} = D_{min} (55^{\circ}C, 55\%) - D_{min} (25^{\circ}C, 55\%)$  (3日間保存)。

【0213】<銀色調の評価> 25 cm × 30 cmに裁断した前記塗布済み各試料を、センシトメトリーの処理と同様の露光、現像処理を行った後、得られた現像済み各試料に対し、目視で以下のように5段階の評価を行った。結果を表2に示す。

【0214】5：黄色みが全くなく、冷黒調である

phosphor layer of approximately 180 m on the support.

[0208] Next, on this phosphor layer transparent film (Those where thickness :12 m and polyester adhesive are granted. ) of polyethylene terephthalate adhesive layer side was directed under, transparent protective film was formed by glueing, radiation fluorescence sensitized paper 1 which is formed from the support, phosphor layer and transparent protective film was produced.

[0209]<Appraisal of sensitometry> In order aforementioned application sample 1 to 8 which is cut off in 3.5 cm X 30 cm, with the fluorescence sensitized paper 1 for fluorescent surface to stick with application sample from both sides, putting between, through ペネ jp7 Ro meter B type (Konica Corp. (DB 69-055-2815) medical Ltd. make), it irradiated X-ray.

[0210] After that, 15 second thermal developing process it did with 120 °C making use of automated developing machine which possesses heat drum and metallic back roll. Furthermore with high pressure mercury lamp lamp of 1 kW with distance of 10 cm the colored portion decoloration was done by fact that 12 second light exposure it does concerning sample No. 4 and 5. At that occasion, in 23 °C and 50 %RH it did exposure and development with the chamber which moisture adjustment is done. You appraised image which is acquired with densitometer. You appraised result of measurement, sensitivity (In comparison with unexposed part 1.0 gives high concentration inverse of ratio of exposure dose which) and with the fog, with relative value which designates sensitivity of application sample 1 as the 100 you showed in Table 2.

[0211]<Appraisal of fresh storage property> Aforementioned application sample 1 to 8 which is cut off in 3.5 cm X 30 cm was cut off each at a time 2, one layer with 25 °C and 55 % 3-day period and another 3-day period after retaining, without exposing with the 55 °C and 55 % did development with method which is similar to the appraisal of sensitometry. D min which is acquired with computational formula below is shown in the Table 2.

[0212]  $D_{min} = D_{min}$  (With 55 °C and 55 % 3-day period retention) -  $D_{min}$  (With 25 °C and 55 % 3-day period retention).

[0213]<Appraisal of silver color pitch> Aforementioned coated each sample which is cut off in 25 cm X 30 cm, after doing exposure and development which are similar to treatment of sensitometry, vis-a-vis developed each sample which is acquired, with visual like below you appraised 5 steps. result is shown in Table 2.

[0214] 5: There not to be a yellowing completely, being a cold

4 : かすかに黄色みが見られるが、ほとんど気にならないレベルである

3 : 黄色みが見られるが、実用上問題ないレベルである

2 : 黄色みが強く、実用上問題となる

1 : 黄色みが著しく強く、実用上適さない。

**[0215] <鮮鋭性の評価>**

A : 非常にシャープである

B : 良好だが僅かにボケがある

C : ボケが目立ち読影に若干の支障がある

D : ボケにより読影困難。

**[0216]**

**【表 1】**

試料 No.	感光層	表面保護層	支持体	調色剤		備考
				種類	添加量(g/m <sup>2</sup> )	
1	①	②	1	フタジン	0.3	比較例
2	①	②	2	フタジン	0.3	本発明
3	②	①	2	フタジン	0.3	本発明
4	②	①	2	フタジン	0.5	本発明
5	②	①	2	1-10	0.5	本発明
6	②	①	2	1-10	0.7	本発明
7	②	①	2	1-11	0.6	本発明
8	②	①	2	1-11	0.8	本発明

**[0217]**

**【表 2】**

試料 No.	相対感度	D <sub>min</sub>	鮮鋭性	銀色調	生保存性	備考
1	100	0.23	D	3	0.02	比較例
2	98	0.23	A	3	0.02	本発明
3	97	0.22	A	3	0.01	本発明
4	105	0.23	A	4	0.02	本発明
5	105	0.23	A	4	0.01	本発明
6	110	0.24	A	5	0.015	本発明
7	103	0.23	A	5	0.01	本発明
8	108	0.23	A	5	0.01	本発明

black pitch, it is

4: You can see yellowing faintly, but for most part being a level which does not become matter of concern, it is

3: You can see yellowing, but in regard to utility being a level which is not problem it is

2: Yellowing is strong, in regard to utility with problem becomes

1: Yellowing is strong considerably, in regard to utility is not suited.

**[0215] Appraisal of < sharpness >**

A: Being a sharp very, it is

B: But satisfactory barely fading it is

C: Fading is conspicuous and in reading shadow somewhat hindrance is

D: With fading reading shadow difficulty.

**[0216]**

**[Table 1]**

**[0217]**

**[Table 2]**

【0218】表2より本発明の試料は十分な感度があり、かつ、カブリが低く、感材の生保存性、残色及び鮮銳性も良好であることがわかる。|

## 【0219】実施例2

(感光層塗布液の調製) 実施例1で作製した感光性乳剤分散液(50g)およびMEK15.11gを攪拌しながら21°Cに保溫し、カブリ防止剤1(10%メタノール溶液)390μlを加え、1時間攪拌した。さらに臭化カルシウム(10%メタノール溶液)889μlを添加して30分攪拌した。

【0220】次に、実施例1で作製した増感色素液1.416mlおよび実施例1で作製した安定剤液667μlを添加して1時間攪拌した後に温度を13°Cまで降温してさらに30分攪拌した。13°Cに保溫したまま、ポリビニルブチラール(Monsanto社 Butvar B-79)13.31gを添加して30分攪拌してから、さらに攪拌を続けながら以下の添加物を15分間隔で添加した。

## 【0221】

フタラジン： 305mg

テトラクロロフタル酸：  
102mg |

4-メチルフタル酸：  
137mg |

上記を添加し15分攪拌した後、

カブリ防止剤液：  
5.47ml

現像剤液：  
14.06ml

Desmodur N3300(モーベイ社、脂肪族イソシアネート)

10%MEK溶液：  
1.60ml |

を順次添加し攪拌することにより感光層塗布液1を得た。

## 【0222】上記、現像剤液の調製は、以下の通り。

[0218] Sample of this invention is a sufficient sensitivity from Table 2, at same time that fog is low, it understands also fresh storage property, residual color and sharpness of the sensitive material are satisfactory.

## [0219] Working Example 2

(Manufacturing photosensitive layer coating solution) While agitating photosensitive emulsion dispersion (50g) and MEK 15.11g which are produced with the Working Example 1 temperature-holding it did in 21 °C, 1 hour it agitated including the antifoggant 1(10 % methanol solution)390 l. Furthermore adding calcium bromide (10 % methanol solution)889 l, 30 min it agitated.

[0220] Next, adding sensitizing dye liquid 1.416 ml which is produced with Working Example 1 and stabilizer liquid 667 l which is produced with Working Example 1, 1 hour after agitating, cooling doing temperature to 13 °C, furthermore 30 min it agitated. While temperature-holding it is done, adding polyvinyl butyral (Monsanto corporation Butvar B - 79) 13.31 g in 13 °C, after 30 min agitating, while furthermore continuing agitation, the 15 min every other with it added additive below.

## [0221]

Phthalazine: 305 mg

Tetrachlorophthalic acid : 102 mg

4-methyl phthalic acid : 137 mg

After added description above and 15 min agitating,

Antifoggant liquid : 5.47 ml

Developer liquid : 14.06 ml

DesmodurN3300 (Mitsubishi corporation, aliphatic isocyanate)

10 % MEK solution : 1.60 ml

Sequentially it added and it acquired photosensitive layer coating solution 1 by agitating.

[0222] Description above, manufacturing developer liquid is, as follows of .

【0223】現像剤を17.74g、MEKに溶解し100mlに仕上げ、現像剤液とした。

【0224】支持体上に以下の各層を順次形成し、感光材料を作製した。尚、乾燥は各々75°C、5分間で行った。

#### 【0225】<クロスオーバー光遮断層>

(COC-1) 支持体上の両面の感光層下層に、以下の付き量となるようにクロスオーバー光遮断層を設けた。

#### 【0226】

ポリビニルブチラール

2 g/m<sup>2</sup>

メロシアニン色素(29)

30 mg/m<sup>2</sup>

感光性含ハロゲン化合物(6)

60 mg/m<sup>2</sup>

(COC-2) 支持体上の両面の感光層下層に、以下の付き量となるようにクロスオーバー光遮断層を設けた。

#### 【0227】

ポリビニルブチラール

2 g/m<sup>2</sup>

メロシアニン色素(29)

30 mg/m<sup>2</sup>

感光性含ハロゲン化合物(19)

60 mg/m<sup>2</sup>

(COC-3) 支持体上の両面の感光層下層に、以下の付き量となるようにクロスオーバー光遮断層を設けた。

#### 【0228】

ポリスルホニアミド

1 g/m<sup>2</sup>

N,N-ジメチル-p-(ニトロフェニルアゾ)アニリン

10 mg/m<sup>2</sup>

トルエンスルホン酸

300 mg/m<sup>2</sup>

2,3,4,5,6,2',3',4',5',6'

デカフロロベンゾピナコール

200 mg/m<sup>2</sup>

(COC-4) 支持体上の両面の感光層下層に、以下の付き量となるようにクロスオーバー光遮断層を設けた。

[0223] It melted developer in 17.74g and MEK and finished in the 100 ml, made developer liquid.

[0224] Each layer below sequential was formed on support, photosensitive material was produced. Furthermore it dried with each 75 °C, 5 min.

#### [0225]<crossover light shielding layer>

(COC-1) In order in photosensitive layer bottom layer of both surfaces on support, to become attached amount below , crossover light shielding layer was provided.

#### [0226]

Poly vinyl butyral	2 g/m <sup>2</sup>
--------------------	--------------------

Merocyanine dye (29)	30 mg/m <sup>2</sup>
----------------------	----------------------

Photosensitive halogen containing compound (6)	60 mg/m <sup>2</sup>
--	----------------------

(COC-2) In order in photosensitive layer bottom layer of both surfaces on support, to become attached amount below , crossover light shielding layer was provided.

#### [0227]

Poly vinyl butyral	2 g/m <sup>2</sup>
--------------------	--------------------

Merocyanine dye (29)	30 mg/m <sup>2</sup>
----------------------	----------------------

Photosensitive halogen containing compound (19)	60 mg/m <sup>2</sup>
---	----------------------

(COC-3) In order in photosensitive layer bottom layer of both surfaces on support, to become attached amount below , crossover light shielding layer was provided.

#### [0228]

Polysulfone amide	1 g/m <sup>2</sup>
-------------------	--------------------

N,N-di methyl - p - (nitrophenyl azo) aniline	
---	--

10 mg/m<sup>2</sup>

Toluene sulfonic acid	300 mg/m <sup>2</sup>
-----------------------	-----------------------

2,3,4,5,6,2',3',4',5',6'	
--------------------------	--

Deca fluoro benzo pinacol	200 mg/m <sup>2</sup>
---------------------------	-----------------------

(COC-4) In order in photosensitive layer bottom layer of both surfaces on support, to become attached amount below ,

## 【0229】

ポリスルホンアミド  
1 g/m<sup>2</sup>  
N, N-ジメチル-p-(ニトロフェニルアゾ) アニリン  
20 mg/m<sup>2</sup>  
トルエンスルホン酸  
300 mg/m<sup>2</sup>  
2, 3, 4, 5, 6, 2', 3', 4', 5', 6'-デカフロロベンゾピナ

コール  
400 mg/m<sup>2</sup>  
<表面保護層>以下の組成の液を感光層の上に塗布した。

## 【0230】

メチルエチルケトン  
17 ml/m<sup>2</sup>  
酢酸セルロース  
2. 3 g/m<sup>2</sup>  
マット剤：単分散度 10 % 平均粒子サイズ 4 μm 単分散シリカ

70 mg/m<sup>2</sup>  
(両面感光性塗布試料の作製) 前記支持体の一方の側に前記感光層塗布液と表面保護層を塗布銀量 1. 5 g/m<sup>2</sup>になる様に塗布した後に、支持体の裏面に同一の層構成で塗布し、表 3 に記載の塗布試料 11 ~ 15 を作製した。

## 【0231】

## &lt;蛍光増感紙 2 の製造&gt;

蛍光体 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Tb (平均粒径 1. 8 μm)  
200 g |

結合体ポリウレタン系熱可塑性エラストマーデモラック TP KL - 5 -

2625 固形分 40 % [住友バイエルウレタン (株)  
製] 20 g |

ニトロセルロース (硝化度 11. 5 %)  
2 g |

crossover light shielding layer was provided.

## [0229]

Polysulfone amide 1 g/m<sup>2</sup>

N,N-di methyl - p - (nitrophenyl azo) aniline

20 mg/m<sup>2</sup>

Toluene sulfonic acid 300 mg/m<sup>2</sup>

2,3,4,5,6,2',3',4',5',6' - deca fluoro benzピナ

Call 400 mg/m<sup>2</sup>

<Surface-protecting layer> Liquid of composition below was applied on photosensitive layer.

## [0230]

Methylethylketone 17 ml/m<sup>2</sup>

Cellulose acetate 2.3 g/m<sup>2</sup>

Matting agent : Degree of monodisperse 10 % average particle size 4 m monodisperse silica

70 mg/m<sup>2</sup>

(Production of both surfaces photosensitive application sample)  
Aforementioned photosensitive layer coating solution and after in order to become coated silver amount 1.5 g/m<sup>2</sup>, applying surface-protecting layer, it applied to one side of aforementioned support with same layer configuration, to back surface of support it produced the application sample 11 to 15 which is stated in Table 3 .

## [0231]

## &lt;fluorescence sensitized paper 2 production&gt;

Phosphor Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb(average particle diameter 1.8 m)  
200g

Conjugate polyurethane type thermoplastic elastomer demonstration rack TP KL - 5 -

2625 solid component 40 % ( Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd. (DB 69-087-1611) make) 20g

Nitrocellulose (Degree of nitrification 11.5 %)  
2g

上記にメチルエチルケトン溶媒を加え、プロペラ型ミキサーで分散させて粘度 25 ps (25 °C) の蛍光体層形成用塗布液を調製した (結合剤/蛍光体比 = 1/22)。

【0232】また、別途に下塗層形成用塗布液として軟質アクリル樹脂固体分 90 g、ニトロセルロース 50 g をメチルエチルケトンを加えて分散、混合して粘度 3~6 ps (25 °C) の分散液を調製した。

【0233】二酸化チタンを練り込んだ厚さ 250 μm のポリエチレンテレフタレートベース (支持体) をガラス板上に水平に置き、上記下塗層形成用塗布液をドクターブレードを用いて支持体上に均一塗布した後、25 °C から 100 °C に徐々に上昇させて塗布膜の乾燥を行い支持体上に下塗り層を形成した。塗布膜の厚さは 15 μm であった。

【0234】この上に上記の蛍光体層形成用塗布液をドクターブレードを用いて膜厚 240 μm で均一に塗布乾燥し、次いで圧縮を行った。圧縮はカレンダーロールを用いて 800 kgw/cm<sup>2</sup> の圧力、80 °C の温度で行った。この圧縮後、特開平 6-75097 号の実施例 1 記載の方法で厚さ 3 μm の透明保護膜を形成し、蛍光増感紙 2 を製造した。

【0235】実施例 1 の方法で、センシトメトリー、生保存性及び鮮鋭性を評価し、表 4 に示す。|

【0236】<残色汚染の評価> 25 cm × 30 cm に裁断した前記塗布済み各試料を、センシトメトリーの処理と同様の現像処理を行った後、得られた現像済み各試料に対し、目視で以下のように 5 段階の評価を行った。結果を表 4 に示す。|

【0237】5 : 残色汚染は無く、良好

4 : 残色汚染が僅かにあるが、ほぼ良好

3 : 残色汚染がややあるが、実用可能なレベル

2 : 残色汚染がやや多いが、実用範囲の限界内

1 : 残色汚染が多く、実用性不可

【0238】

Dispersing to description above with propeller type mixer including methylethylketone solvent, it manufactured phosphor layer forming coating solution of viscosity 25 ps (25 °C) (binder / phosphor ratio = 1/22).

[0232] In addition, separately as coating solution for subbing layer formation including methylethylketone dispersing and mixing flexible acrylic resin solid component 90g and nitrocellulose 50g it manufactured the dispersion of viscosity 3 to 6 ps (25 °C).

[0233] You put polyethylene terephthalate base (support) of thickness 250 m which kneaded titanium dioxide in horizontal onthe glass sheet, coating solution for above-mentioned subbing layer formation on support theuniform application after doing, you rose gradually in 25 °C to 100 °C making use of thedoctor blade and dried coated film and formed undercoating on support. thickness of coated film was 15 m.

[0234] On this with film thickness 240 m coating and drying it did above-mentioned phosphor layer forming coating solution inthe uniform making use of doctor blade, compressed next. It compressed making use of calendering roll pressure of 800 kgw/cm<sup>2</sup>, with thetemperature of 80 °C. After this compressing, transparent protective film of thickness 3 m was formed with themethod which is stated in Working Example 1 of Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 -75097 number, fluorescence sensitized paper 2 wasproduced.

[0235] With method of Working Example 1, you appraise sensitometry, fresh storage property and thesharpness, show in Table 4.

[0236] <Appraisal of residual dye> Aforementioned coated each sample which is cut off in 25 cm X 30 cm,after doing development which is similar to treatment of sensitometry, the vis-a-vis developed each sample which is acquired, with the visual like below you appraised 5 steps. result is shown in Table 4.

[0237] 5: There is not a residual dye, satisfactory

4: There is a residual dye barely, but almost satisfactory

3: A little there is a residual dye, but practical level

2: Residual dye is many a little, but inside of limit of practical range

1: Residual dye is many, practicality impossible

[0238]

【表3】

[Table 3]

試料 No.	クロスオーバー光遮断層	備考
11	無し	比較例
12	C O C - 1	本発明
13	C O C - 2	本発明
14	C O C - 3	本発明
15	C O C - 4	本発明

【0239】

[0239]

【表4】

[Table 4]

試料 No.	相対感度	カブリ	生保存性( $\Delta D_{min}$ )	鮮銳性	残色汚染	備考
11	100	0.023	0.01	C	5	比較例
12	97	0.023	0.015	A	5	本発明
13	99	0.024	0.018	A	5	本発明
14	100	0.023	0.01	A	5	本発明
15	98	0.024	0.01	A	5	本発明

【0240】表4より本発明の試料は十分な感度があり、かつ、カブリが低く、感材の生保存性、残色及び鮮銳性も良好であることがわかる。|

[0240] Sample of this invention is a sufficient sensitivity from Table 4, at same time, the fog is low, fresh storage property of sensitive material, it understands that also the residual color and sharpness are satisfactory.

【0241】

[0241]

【発明の効果】本発明の試料は十分な感度があり、かつ、カブリが低く、感材の生保存性、残色及び鮮銳性も良好である。

[Effects of the Invention] Sample of this invention is a sufficient sensitivity, at same time, fog is low, the fresh storage property of sensitive material, residual color and sharpness satisfactory.